PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 19 — 1. Oktober 1937. Redaktionsschluß für Nr. 21 am 15. Oktober 1937. — 38. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

W. Meidinger, Untersuchungen über Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilbergelatineemulsionen verschiedener Korngröße. II. S. 737.

E. Estel, Durchflußzahl von Normdüsen und Druckabfall in Rohren bei pulsierender Strömung. S. 748.

B. Mrowka und A. Recknagel, Beiträge zur Metalltheorie nach der Thomas-Fermischen Methode. S. 758.

G. Groetzinger, Über eine Vergrößerung der negativen Photophorese durch ein hochfrequentes elektrisches Feld. S. 766.

Vorträge von der 23. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 5. und 6. Juni 1937 zu Jena:

Dispersion und Absorption bei ultrakurzen Wellen.

W. Hackel und M. Wien, Dioxan-Wasser-Gemische als Vergleichsflüssigkeiten bei Hochfrequenz. S. 767.

G. Hettner, Dispersion und Absorption des Wassers im Ultrarot und die Debyesche Dipoltheorie. S. 771.

A. Esau und G. Bäz, Reflexions- und Absorptionsmessungen an Wasser und Alkoholen bei Zentimeterwellen. S. 774.

Zuschriften:

E. Blum und H. Verleger, Über die geometrische Struktur des CH_3N_3-Moleküls. S. 776.

Besprechungen:

W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. S. 776.

Gesuche. S. 776.

ABHANDLUNGEN.

Untersuchungen über Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilbergelatineemulsionen verschiedener Korngröße.

II. Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in photographischen Schichten mit Nitrit.

Von Walter Meidinger.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

In dem nachstehenden 2. Teil der Arbeit wird über Messungen des photolytisch gebildeten Silbers an Versuchsschichten (vgl. den 1. Teil[1]), die Nitrit in verschiedenen Mengen enthalten, berichtet.

1. Silberbestimmung.

Zur Bestimmung des photolytisch gebildeten Silbers fand die von Lühr[2]) ausgearbeitete elektrometrische Titration Anwendung. Diese Methode arbeitet durchaus sicher und kann wesentlich empfindlicher gestaltet werden als es für die *Ag*-Bestimmung in Halogensilbergelatineemulsionen sinnfällig ist. Bekanntlich werden Silbermengen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-7}$ g $\cdot$ cm^{-2} *Ag* in unbelichteten Schichten nach dem Fixieren von der Gelatine als unauswaschbares *Na*-Thiosulfat-Silbersalz (Schleppsilber zurückbehalten[1]), so daß also stets mit einem Nullwert der genannten Größenordnung zu rechnen ist. Ein solcher Silberwert kann aber bei Anwendung von 100 cm² Schichtfläche bereits mit n/5000-Lösungen mit genügender Genauigkeit bestimmt werden (Titrierfehler $\pm$0,01ccm, entsprechend $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ g *Ag*). Die Methode arbeitet jedoch noch mit n/10000-Lösungen einwandfrei. Bei kleinen Lichtausbeuten (V_2, V_{45°) wurden n/5000-Lösungen verwendet, bei größeren n/2000-Lösungen. Als Anzeigeinstrument bewährte sich sehr das Zeißsche Schleifengalvanometer (Vorschaltwiderstände $2 \cdot 10^5$ bzw. $5 \cdot 10^4\,\Omega$).

1) Physik. Zeitschr. **38**, 564, 1937.

2) F. Lühr, Zeitschr. wiss. Photogr. **27**, 283, 1929.

2. Belichtung und Lichtmessung.

Als Lichtquelle diente die Quecksilberlampe unter Vorsatz eines Filtersatzes zur Ausfilterung der Linie 436 mμ. Der Filtersatz bestand aus Schottschen Glasfiltern BG 12 (2 mm Dicke), GG 3 (2 mm) und BG 17 (5 mm). Die spektrale Durchlässigkeit dieser Filterkombination ist ungefähr folgendermaßen:

1) Vgl. z. B. H. Arens, Zeitschr. wiss. Photogr. **30**, 50, 1931.

Ultraviolett		Sichtbares		Ultrarot	
mμ	Proz.	mμ	Proz.	mμ	Proz.
253	10^{-12}	405	6,5	850	0,2
312	10^{-5}	436	51	950	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
334	$3 \cdot 10^{-2}$	492	13	1050	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$
366	$9 \cdot 10^{-1}$	509	1,5	1300	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$
		546	$4 \cdot 10^{-3}$	1450	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$
		578	$1 \cdot 10^{-3}$	1600	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$
		700	$8 \cdot 10^{-2}$	1800	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$
		775	$8 \cdot 10^{-2}$	2000	$8{,}0 \cdot 10^{-2}$
				2200	0,1
				2400	0,1
				2600	0,2
				2800	0,1
				3000	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$

Bei Vorschaltung eines Ultraviolett- (durchlässigen) Filters oder eines Gelbfilters oder eines Ultrarotfilters (das Sichtbare absorbierend) konnten keine meßbaren Energien nachgewiesen werden.

Die Energie wurde mit Thermosäule und Schleifengalvanometer gemessen, wobei 1 H.-K. = 209 Skalenteilen entsprach. Zur Eichung und häufigen Kontrolle der Apparatur diente eine vom Strahlungslabor der PTR bezüglich ihrer Gesamtstrahlung geeichte Kohlenfadenlampe[1]) an Stelle der unbequemen Hefnerlampe. Die energetische Hefnerkerze wurde für das von dem oben erwähnten Filter durchgelassene Licht zu $2 \cdot 10^{14}$ $h\nu \cdot cm^{-2} sec^{-1}$ gerechnet. — Während der Belichtungen wurde die Strahlungsenergie der Lampe in angemessenen Zeitabständen — im allgemeinen alle 15 Minuten — gemessen. Die Belichtung der Schichten wurde dabei für einige Minuten unterbrochen. Bei eingebrannter Lampe

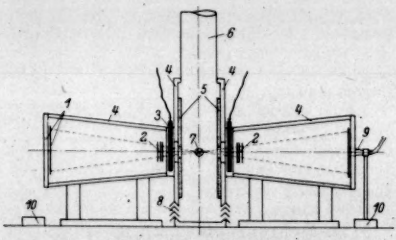


Abb. 1.

1 Halter (Deckel) mit lichtempfindlicher Schicht. 18 × 24 *2* Zeißsche Lichtfilter 8 × 8 cm in ausziehbarem Rahmen. *3* Sperrholzplatte mit Schnurzug als Lichtfalle. *4* Innen geschwärzte Sperrholzkästen. *5* Wassergekühlte Blenden. Öffnung 4 × 4 cm. *6* Abzugrohr. *7* *Hg*-Lampe. *8* Lüftungsöffnung mit Lichtschleuse. *9* Thermosäule. *10* Sockel mit Schlitten für Thermosäule.

1) Für die Eichung und Überlassung der Lampe danke ich Herrn Dr. Theissing.

schwankten die Energiewerte nur wenig (etwa 2—3 Proz.).

Die Belichtungsapparatur[1]) ist in Abb. 1 dargestellt. Sie läßt die Strahlung der *Hg*-Lampe nach zwei Seiten hin ausnutzen und sorgt für Entfernung der ozonisierten Luft aus dem Arbeitsraum, wobei zugleich die *Hg*-Lampe und das Lampengehäuse gut gekühlt wird.

3. Arbeitsmethode zur getrennten Bestimmung von Oberflächensilber und Innensilber.

Zur getrennten Ermittelung des an der Oberfläche und im Innern der Körner gebildeten Silbers wurde eine Differenzmethode angewandt: Von je zwei gleichzeitig belichteten und mit der gleichen Menge Emulsion begossenen Spiegelglasplatten (100 cm^2) wurde einmal (nach dem Fixieren) die photolytisch gebildete Gesamtsilbermenge und einmal die Silbermenge nach Behandlung der (unfixierten) Schicht mit CrO_3 gemessen. Die zweite Bestimmung ergibt das im Innern der Körner befindliche *Ag*, die Differenz aus beiden Messungen das Oberflächensilber.

Die Anwendung einer solchen Methode erscheint nach einer Überschlagsrechnung, bei der angenommen wird, daß die Absorption des Lichtes und die Abscheidung des *Ag* ohne bevorzugte Stellen im Korn vor sich geht, zunächst ohne Aussicht auf Erfolg, da sich hier je nach Korngröße nur 0,1—6 Proz. des gesamten Silbers an der Oberfläche der Körner befinden sollten[2]). Das sind aber Mengen, die sich — mit Ausnahme der 6 Proz. bei der Lippmann-Emulsion — analytisch kaum erfassen lassen. Vorversuche ergaben jedoch, daß diese Voraussetzungen offenbar nicht gelten. Vor allem war dies — wie nach Beobachtungen Lüppo-Cramers[3]) zu erwarten war — absolut nicht der Fall bei Schichten, die in NO_2'-Lösung gebadet waren.

Im einzelnen wurde folgendermaßen gearbeitet: Je zwei gleichartig und gleichzeitig belichtete Schichten wurden in dest. Wasser angequollen, von der Unterlage abgeschabt und auf Nutschen mit Böden aus gesintertem Glas (Schott 17 G_3) gebracht. Die eine Schicht für die Bestimmung des Gesamt-*Ag* wurde dann wie unter I. und die zweite wie unter II. folgt, behandelt:

Fixierbad: 5 Proz. $Na_2S_2O_3$ + 0,2 Proz. *NaOH*.
CrO_3-Lösung: 0,5 Proz. CrO_3 + 0,2 Proz. H_2SO_4.

1) Für die Ausführung der Belichtungsapparatur, der Schwimmerventile, Titrierapparatur u. a. sowie für verständnisvolle Assistenz bei den Messungen danke ich Herrn Hans Mucha.

2) Vgl. Zahlentafel VII im 1. Teil, loc. cit.

3) Vgl. z. B. Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Photogr. **33**, 202, 1935.

I.

1. 2mal 5 Min. H_2O dest.
2. 10 Min. fixieren.
3. 2mal 5 Min. H_2O dest.
4. 10 Min. fixieren.
5. Wässern.

II.

1. 2mal 5 Min. H_2O dest.
2. 15 Min. CrO_3-Lösung.
3. 2mal 10 Min. $NaHCO_3$ 1 Proz.
4. 2mal 5 Min. H_2O dest.
5. 10 Min. fixieren.
6. 2mal 5 Min. H_2O dest.
7. 10 Min. fixieren.
8. Wässern.

Temperatur: etwa 15° C (wenn zu hoch, backt Gelatine zusammen).

Jede Behandlung erfolgte mit etwa 120 ccm Flüssigkeit (Fassungsvermögen der Nutschen etwa 150 ccm).

Gewässert wurde besonders sorgfältig folgendermaßen: Die behandelten Schichten wurden auf Porzellannutschen mit Filtrierpapier (Schleicher & Schüll Nr. 604) gebracht und mit 4mal 3 Liter Leitungswasser gewässert. Dieses wurde aus Hebern aus erhöht stehenden Flaschen in langsamem Strom (ges. Zeit etwa 2–3 Std.) in die Nutschen geleitet, wobei Schwimmerventile den Zulauf regelten, so daß die Wässerung ohne Verluste und ohne ständige Beaufsichtigung vorsichgehen konnte. Schließlich wurde noch mit 3 Liter H_2O dest. während einer Stunde gewaschen. Zur Weiterverarbeitung mußten die Schichten vorsichtig abgesaugt (Glasnutsche) und mit etwa 5 ccm Salpetersäure (halogenfrei) in Glasschalen auf dem Sandbad bis fast zur Trockene eingedampft werden. Der Rückstand wurde in H_2O dest. aufgenommen, mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit 2 ccm Eisessig versetzt und im 25- bzw. 50-ccm-Meßkolben aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden je 2mal 12 ccm titriert.

Für das Lösungsmittel des Oberflächensilbers wurde Chromsäure gewählt, weil sie nach den Erfahrungen von Sheppard, Wightman und Trivelli[1]) leicht quantitativ wieder aus der Schicht auswaschbar ist. Außerdem wirkt die Chromsäure schneller als andere bekannte Lösungsmittel wie z. B. Ferrizyankalium oder Ammoniumpersulfat, mit welchen ebenfalls Versuche unternommen wurden. Abb. 2 zeigt Kurven für einige NO_2'-haltige Schichten, welche verschieden lange mit CrO_3-Lösung, $K_3(Fe[CN]_6)$-Lösung und $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung behandelt wurden. Man erkennt, daß nach 15 Min. Behandlungsdauer mit CrO_3 – wie allgemein angewandt – der Endwert für das Innensilber stets erreicht sein dürfte. – Das Schleppsilber, welches wiederholt bei allen Emulsionen (sowohl bei CrO_3-behandelten als auch bei nur fixierten) bestimmt wurde, beträgt $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ mg $Ag \cdot cm^{-2}$ ($\pm 0{,}2 \cdot 10^{-4}$ mg Ag).

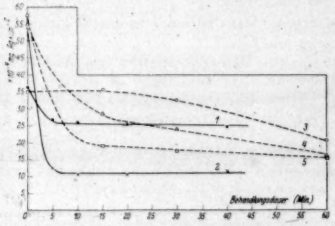


Abb. 2. Zur Lösungsgeschwindigkeit des Oberflächensilbers in verschiedenen Lösungsmitteln. – Schichten gebadet in 2,5 Proz. NO_2'. – Belichtung: $\lambda = 436$ mμ; $\sim 0{,}15$ H.-K.

Kurve 1: Grobkornemulsion (ähnlich V_{95}) 20 Min. bel. – 0,5 Proz. $CrO_3 + 0{,}2$ Proz. H_2SO_4.

Kurve 2: Feinkörnige Emulsion (ähnlich V_4) 40 Min. bel. – 0,5 Proz. $CrO_3 + 0{,}2$ Proz. H_2SO_4.

Kurve 3: Grobkornemulsion (wie 1) 20 Min. bel. – $K_4(Fe[CN]_6$ – 1 Proz.

Kurve 4: Feinkornemulsion (wie 2) 45 Min. bel. – $(NH_4)_2S_2O_8$ – 1 Proz.

Kurve 5: Feinkornemulsion (wie 2) 45 Min. bel. – $(NH_4)_2S_2O_8$ – 3 Proz.

4. Photolytisch gebildete *Ag*-Mengen, gemessen an NO_2'-haltigen V_2, V_{15}, V_{95}, $V_{95\,S}$, $V_{65\,S}$- und Agfa-DD-Schichten.

In den folgenden Zahlentafeln I–V sind die Meßreihen für die erwähnten Emulsionen wiedergegeben. Die Belichtungen sind mit dem Licht der *Hg*-Linie 436 mμ vorgenommen worden. Es sind immer die Meßreihen für einen Emulsionstyp zu einer Zahlentafel zusammengefaßt.

Die Anordnung der Zahlentafeln gliedert sich in 10 Spalten:

1. Spalte: Belichtungsdauer.
2. Spalte: Mittlere Intensität in energetischen Hefnerkerzen (1 H.-K. $= 2{,}26 \cdot 10^{-5}$ cal $\cdot$ sec^{-1} cm$^{-2} = 2 \cdot 10^{14}$ hν/sec$^{-1} \cdot$ cm^{-2} für $\lambda = 436$ mμ.
3. Spalte: Anzahl der eingestrahlten hν.
4. Spalte: Gefundene *Ag*-Mengen. Erste Zahl für die unbehandelte Schicht, entsprechend der Gesamtsilbermenge. Zweite Zahl für die

[1]) Vgl. W. Meidinger, Theoret. Grundlagen, S. 238.

mit CrO_3 behandelte Schicht, entsprechend dem im Innern der Körner gebildeten Silber.

5. Spalte: Gesamtsilbermenge korrigiert durch Abzug des Schleppsilbers ($0{,}5 \cdot 10^{-4}$ mg $Ag \cdot cm^{-2}$).

6. Spalte: Das wie in Spalte 5 korrigierte Innensilber.

7. Spalte: Das durch Differenzbildung der Werte von Spalten 5 und 6 erhaltene Oberflächensilber.

8. Spalte: Das Oberflächensilber in Prozent des Gesamtsilbers.

9. Spalte: Das Gesamtsilber als Anzahl *Ag*-Atome.

10. Spalte: Die „Lichtausbeute", d. h. die Anzahl geb. *Ag*-Atome pro eingestrahlte hν.

Die Kurven der Abb. 3—18 (entsprechend den Zahlentafeln I—V) stellen die Abhängigkeit des photolytisch gebildeten Silbers von der Anzahl der aufgestrahlten hν dar, und zwar sind stets die Kurven für das (betr. Schleppsilber korr.) Gesamtsilber, das Innensilber und das Oberflächensilber eingezeichnet. Verschiedentlich gilt für das Oberflächensilber ein anderer Maßstab als für das Gesamt- und Innensilber, weil die Größen zu verschieden sind. Wo die zugehörigen entwickelbaren Dichten von Interesse sind, sind auch diese noch in die Figuren eingezeichnet. — Die römischen Ziffern an den Emulsionsbezeichnungen (in den Zahlentafeln) bedeuten die Nummer des Emulsionsansatzes bzw. des Gusses. In einem Guß konnten nur immer etwa 30 Platten gegossen werden. — Die Baddauer in den Nitritlösungen betrug stets 15 Minuten. Die Platten wurden darauf nach sorgfältigem Abtropfen der Schichtseiten im warmen Luftstrom schnell getrocknet. — Alle Lösungen wurden immer nur einmal benutzt.

Zahlentafel I.

Photolytisch gebildete *Ag*-Mengen gemessen an V_2-Schichten. — $\lambda = 436$ mμ.

Belichtungsdauer in Min.	Mittlere H.-K.	hν (10^{17}) eingestrahlt	$Ag\,10^{-4}$ mg · cm^{-2} gefundene *Ag*-Mengen	Gesamtsilbermenge korrigiert	Innensilber korrigiert	Oberflächensilber	Oberflächensilber in Proz.	Gesamt-*Ag*-Atome 10^{15}	Lichtausbeute
			a) 0,025 Proz. NO_2' — V_2/I.						
10	$0{,}16_4$	0,20	8,15 5,78	7,65	5,28	2,37	31	4,28	$2{,}1 \cdot 10^{-1}$
40	$0{,}20_2$	0,97	17,4 10,8	16,9	10,3	6,6	39	9,45	$0{,}97 \cdot 10^{-1}$
82	0,18	1,78	29,4 14,6	28,9	14,1	14,8	51	16,2	$0{,}91 \cdot 10^{-1}$
162	0,17	3,36	40,3 19,0	39,8	18,5	21,3	54	22,3	$0{,}67 \cdot 10^{-1}$
			b) 0,25 Proz. NO_2' — V_2/II.						
10	$0{,}19_6$	0,24	25,5 13,5	25,0	13,0	12,0	48	14,0	0,58
20	$0{,}19_2$	0,46	40,0 19,0	39,5	18,5	21,0	53	22,1	0,48
41	$0{,}17_5$	0,86	62,5 25,9	62,0	25,4	36,6	59	34,7	0,40
40	$0{,}19_6$	0,93	66,5 23,3	66,0	22,8	43,2	65	37,0	0,40
			c) 2,5 Proz. NO_2' — V_2/I.						
5	$0{,}18_3$	0,11	18,2 10,7	17,7	10,2	7,5	43	9,9	0,90
11	$0{,}19_6$	0,26	30,7 15,0	30,2	14,5	15,7	52	16,9	0,65
20	$0{,}18_8$	0,45	53,8 20,1	53,3	19,6	33,7	63	29,9	0,66
40	$0{,}17_4$	0,84	86,7 19,4	86,2	18,9	67,3	78	48,2	0,57

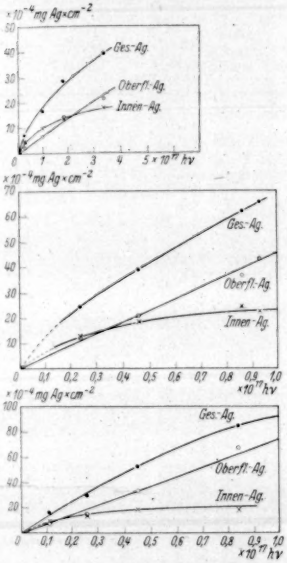


Abb. 3. 0,025 Proz. NO_2', vgl. Zahlentafel Ia.
Abb. 4. 0,25 Proz. NO_2', vgl. Zahlentafel Ib.
Abb. 5. 2,5 Proz. NO_2', vgl. Zahlentafel Ic.
Abb. 3–5. Photolytisch gebildete Silbermengen für V_2 bei verschiedenen NO_2'-Konzentrationen.

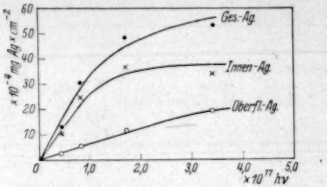


Abb. 6. 0,025 Proz. NO_2', vgl. Zahlentafel IIa.

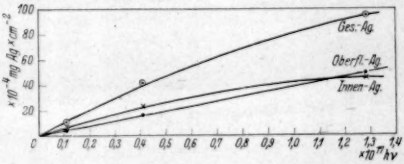


Abb. 7. 0,25 Proz. NO_2', vgl. Zahlentafel IIb.

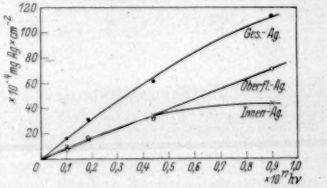


Abb. 8. 2,5 Proz. NO_2', vgl. Zahlentafel IIc.

Abb. 6–8. Photolytisch gebildete Silbermengen für V_{15} bei verschiedenen NO_2'-Konzentrationen.

Zahlentafel II.

Photolytisch gebildete *Ag*-Mengen, gemessen an V_{15}-Schichten. — $\lambda = 436$ mμ.

Belichtungsdauer in Min.	Mittlere H.-K.	$h\nu$ (10^{17}) eingestrahlt	*Ag* 10^{-4} mg · cm^{-2} gefundene *Ag*-Mengen	Gesamtsilbermenge korrigiert	Innensilber korrigiert	Oberflächensilber	Oberflächensilber in Proz.	Gesamt-*Ag*-Atome 10^{15}	Lichtausbeute
a) 0,025 Proz. $NO_2' - V_{15}$/I.									
22	0,17	0,44	14,1 11,3	13,6	10,8	2,8	21	7,6	0,17
40	0,17$_5$	0,84	31,2 25,7	30,7	25,2	5,5	18	17,2	0,2
80	0,17$_6$	1,71	49,5 37,8	49,0	37,3	11,7	24	27,4	0,16
166	0,17	3,43	54,5 34,8	54,0	34,3	19,7	37	30,2	0,09

Zahlentafel II (Fortsetzung).

Belichtungsdauer in Min.	Mittlere H.-K.	$h\nu(10^{17})$ eingestrahlt	$Ag\,10^{-4}$ mg · cm^{-2} gefundene Ag-Mengen	Gesamtsilbermenge korrigiert	Innensilber korrigiert	Oberflächensilber	Oberflächensilber in Proz.	Gesamt-Ag-Atome 10^{15}	Lichtausbeute
			b) 0,25 Proz. $NO_2'-V_{15}$/I.						
5	0,18$_6$	0,11	11,0 6,0	10,5	5,5	5,0	47,5	5,9	0,54
21	0,16$_4$	0,41	40,7 24,0	40,2	23,5	16,7	41,5	22,5	0,55
65	0,16$_4$	1,28	96,2 46,2	95,7	45,7	50,0	52	53,7	0,42
			c) 2,5 Proz. $NO_2'-V_{15}$/I.						
5	0,17$_3$	0,10	17,5 10,4	17,0	9,9	7,1	42	9,5	0,95
10	0,15$_5$	0,18$_6$	31,8 15,2	31,3	14,7	16,6	53	17,5	0,94
20	0,18$_3$	0,44	62,5 31,4	62,0	30,9	31,1	50	39,7	0,79
40	0,17$_8$	0,90	114,8 44,5	114,3	44,0	70,3	62	64,0	0,71

Zahlentafel III.

Photolytisch gebildete Ag-Mengen, gemessen an V_{95}-Schichten. — $\lambda = 436$ mμ.

			a) 0,025 Proz $NO_2'-V_{95}$/I.						
40	0,20	0,97	29,4 30,1	28,9	29,6	(— 0,7)	—	16,2	0,17
60	0,17	1,25	38,3 36,2	37,8	35,7	2,1	5,6	21,2	0,17
150	0,18	3,3	63,0 59,4	62,5	58,9	3,6	5,8	35,0	0,11
210	0,17	4,3	68,8 60,2	68,3	59,7	8,6	12,5	38,2	0,09
310	0,18$_4$	6,8$_5$	79,5 66,3	79,0	65,8	13,2	16,7	44,2	0,07
310	0,18$_4$	6,8$_5$	85,5 72,2	85,0	71,7	13,3	15,7	47,6	0,07
			b) 0,25 Proz. $NO_2'-V_{95}$/V.						
6	0,09	0,14	18,3 15,4	17,8	14,9	2,9	16	10,0	0,7$_2$
20	0,19$_6$	0,47	59,6 50,8	59,1	50,3	8,8	15	33,1	0,5$_6$
44	0,19	1,0	106 86	105,5	85,5	20,0	19	59,1	0,5$_9$
			c) 2,5 Proz. $NO_2'-V_{95}$/I.						
2,5	0,18$_3$	0,06	11,6 10,1	10,5	9,6	0,9	8,5	5,9	0,98
2,5	0,19	0,06	10,5 7,3	10,0	6,8	3,2 (?)	(32)	5,6	0,93
5	0,18	0,11	20,3 16,4	19,8	15,9	3,9	20	11,1	1,0
10	0,21	0,25	39,7 30,5	39,2	30,0	9,2	23	21,9	0,88
41	0,21	1,0	144,3 93,4	143,8	92,9	50,9	35	80,5	0,81

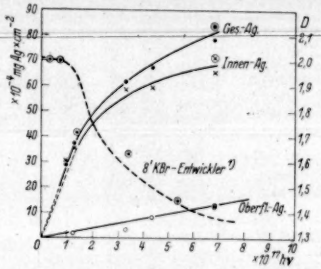


Abb. 9. 0,025 Proz. NO'_2, vgl. Zahlentafel IIIa. Gestrichelte Kurve für entwickelte Dichten.

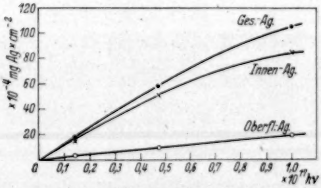


Abb. 10. 0,25 Proz. NO'_2, vgl. Zahlentafel IIIb.

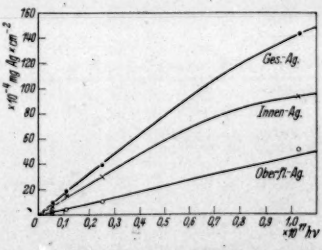


Abb. 11. 2,5 Proz. NO'_2, vgl. Zahlentafel IIIc.

Abb. 9—11. Photolytisch gebildete Silbermengen für V_{85} bei verschiedenen NO'_2-Konzentrationen.

1) Vgl. W. Meidinger, Physik. Zeitschr. **36**, 313, 1935.

Zahlentafel IV.

Photolytisch gebildete *Ag*-Mengen, gemessen an $V_{95.8}$-Schichten. — $\lambda = 436$ mμ.

Belichtungsdauer in Min.	Mittlere H.-K.	$h\nu$ (10^{17}) eingestrahlt	*Ag* 10^{-4} mg · cm^{-2} gefundene *Ag*-Mengen	Gesamtsilbermenge korrigiert	Innensilber korrigiert	Oberflächensilber	Oberflächensilber in Proz.	Gesamt-*Ag*-Atome 10^{15}	Lichtausbeute
			a) 0,025 Proz. $NO_2' - V_{95.8}$/III.						
60	0,20	1,44	60,3 59,3	59,8	58,8	1,0	1,7	33,5	$0,2_3$
124	0,21	2,98	101,3 91,8	100,8	91,3	9,5	9,4	56,5	0,19
240	0,20	5,85	143,5 130,0	143,0	129,5	13,5	9,4	80,2	0,14
275	0,20	6,60	152,0 139,0	151,5	138,5	13,0	8,6	84,8	0,13
433	0,21	11,0	183 164	182,5	163,5	19,0	10,4	102,2	0,09
			b) 0,10 Proz. $NO_2' - V_{95.8}$/II.						
15	$0,18_6$	0,33	29,4 28,4	28,9	27,9	1,0	3,5	16,2	0,5
30	0,19	0,81	70,8 64,5	70,5	64,0	6,3	9,0	39,4	0,5
61	0,18	1,32	85,2 79,6	84,7	79,1	5,6	6,6	47,5	0,4
120	0,21	3,0	164,0 149,0	163,5	148,5	15	9,2	91,5	0,3
216	$0,19_6$	5,1	232 200	231,5	199,5	32	14	129,8	$0,2_5$
223	0,19	5,1	220 195	219,5	194,5	25	12	123	$0,2_4$
			c) 0,15 Proz. $NO_2' - V_{95.8}$/I.						
15	0,17	0,31	34,5 32,5	34,0	32,0	2	5,9	19,1	0,6
30	$0,18_5$	0,67	64,0 54,0	63,5	53,5	10	16	35,6	0,5
60	0,15	1,07	97,0 85,0	96,5	84,5	12	12,4	54,0	0,5
120	0,17	2,41	183 164	182,5	163,5	19	10,4	102,2	0,4
152	0,23	4,13	244 216	243,5	215,5	28	11,5	136,5	0,3
270	0,22	7,0	344 396	343,5	295,5	48	14	192	0,3
			d) 0,25 Proz. $NO_2' - V_{95.8}$/IV.						
16	$0,17_4$	0,34	41,3 36,3	40,8	35,8	5	12	22,9	0,7
45	$0,18_2$	1,0	107,7 100,2	107,2	99,7	7,5	7	60,0	0,6
120	0,16	2,3	196,3 179,0	195,8	178,5	17,3	9	109,5	0,5
			e) 2,5 Proz. $NO_2' - V_{95.8}$/III.						
3	0,21	$0,07_6$	11,3 7,4	10,8	6,9	3,9	36	6,1	0,8
11	0,20	0,25	41,7 29,9	41,2	29,4	11,8	29	23,1	0,9
32	0,19	$0,7_3$	105,5 68,0	105	67,5	37,5	36	59	0,8

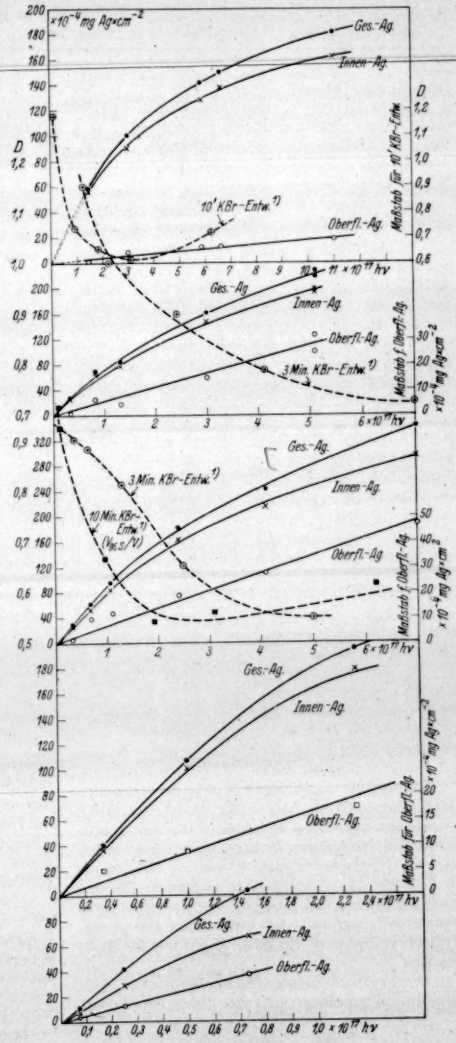


Abb. 12. 0,025 Proz. NO_2', vgl. Zahlentafel IVa.

Abb. 13. 0,10 Proz. NO_2', vgl. Zahlentafel IVb.

Abb. 14. 0,15 Proz. NO_2', vgl. Zahlentafel IVc.

Abb. 15. 0,25 Proz. NO_2', vgl. Zahlentafel IVd.

Abb. 16. 2,5 Proz. NO_2', vgl. Zahlentafel IVe.

Abb. 12—16. Photolytisch gebildete Silbermengen für $V_{95,8}$ bei verschiedenen NO_2'-Konzentrationen. — Gestrichelte Kurven für entwickelte Dichten.

1) Vgl. W. Meidinger, Physik. Zeitschr. **36**, 313, 1935.

Zahlentafel V.

Photolytisch gebildete *Ag*-Mengen, gemessen an $V_{65\,a}$- und Agfa-DD-Schichten. — $\lambda = 436\ m\mu$.

Belichtungsdauer in Min.	Mittlere H.-K.	$h\nu$ (10^{17}) eingestrahlt	$Ag\ 10^{-4}$ mg · cm^{-2} gefundene *Ag*-Mengen	Gesamtsilbermenge korrigiert	Innensilber korrigiert	Oberflächensilber	Oberflächensilber in Proz.	Gesamt-*Ag*-Atome 10^{15}	Lichtausbeute
			a) 0,25 Proz. NO_2' — $V_{65\,a}$/I.						
2	0,17	0,04	3,46 2,16	2,96	1,66	1,3	44	1,7	0,42
8	0,17	0,16$_4$	9,75 4,50	9,25	4,00	5,3	57	5,2	0,32
30	0,16	0,57$_5$	25,4 8,4	24,9	7,9	17,0	68	13,9	0,24
			b) 0,25 Proz. NO_2' — Agfa-DD-Film.						
4	0,19	0,09$_1$	12,1 11,5	11,6	11,0	0,5	4,3	6,5	0,72
10	0,19$_6$	0,23$_5$	24,2 23,0	23,7	22,5	1,2	5,1	13,3	0,57
20	0,16	0,39	34,7 —	34,2	—	—	—	19,2	0,49
20	0,19$_5$	0,46	39,7 38,8	39,2	38,3	0,9	2,3	22,0	0,48
58	0,17	1,2	72,2 69,4	71,7	68,5	3,2	4,5	40,3	0,34
62	0,19	1,4	79,5 74,7	79,0	74,2	4,8	6,1	44,3	0,31
120	0,17	2,4$_5$	103,3 95,2	102,8	94,7	8,1	7,9	57,6	0,24
			c) 2,5 Proz. NO_2' — Agfa-DD-Film.						
10	0,19	0,2$_3$	35,3 33,5	34,8	33,0	1,8	5,2	19,5	0,8$_5$
21	0,19	0,4$_6$	57,3 52,9	56,8	52,4	4,4	7,8	31,8	0,69
40	0,17	0,8$_2$	83,7 77,2	83,2	76,7	6,5	7,8	46,6	0,57

5. Ergebnisse.

Betrachtet man die Kurve einer einzelnen Meßreihe, z. B. der Abb. 2 (V_2; 0,025 Proz. NO_2'), so ersieht man, daß die Kurve für das Innensilber im Meßgebiet in ausgesprochener Weise einem Grenzwert zustrebt, wie es bereits die Kurve für das Gesamtsilber andeutet. Bei den Belichtungen, die diesen Grenzwerten entsprechen, reagieren also (praktisch) alle photolytisch gebildeten *Ag*- bzw. *Br*-Atome zu *AgBr* zurück.

Der Verlauf dieser Innensilberkurven läßt sich im allgemeinen recht gut durch den Ansatz

$$\frac{dAg_t}{dt} = k(Ag_\infty - Ag_t), \quad \text{bzw.} \quad k = \frac{1}{t}\log\frac{Ag_t}{Ag_\infty - Ag_t} \qquad (1)$$

(wobei t = Belichtungszeit, Ag_t = das zur Zeit t gebildete *Ag* und Ag_∞ den Grenzwert bedeuten) darstellen. Sie sind also typische „Erschöpfungskurven". Die Gültigkeit von Gleichung (1) läßt sich am einfachsten durch Kontrolle der Konstanz von k bei verschiedenen Belichtungen prüfen.

Die Kurve für das Oberflächensilber verläuft im Gegensatz zu der Innensilberkurve im allgemeinen noch geradlinig, wenn die Innensilberkurve sich bereits stark ihrem Grenzwert zuneigt. In den meisten Meßreihen ist kaum eine wesentliche Abweichung von der Linearität der Kurven für das Oberflächensilber zu bemerken.

Mit steigenden NO_2'-Bad-Konzentrationen wird das photolytisch gebildete Silber stark vermehrt. Diese Vermehrung verteilt sich auf das Oberflächensilber und in erster Linie auch auf das Innensilber. Bei dem Innensilber ist im

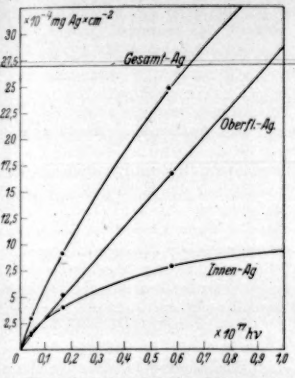


Abb. 17. Photolytisch gebildete Silbermengen für $V_{95\,s}$. — 0,25 Proz. NO_2'. Vgl. Zahlentafel Va.

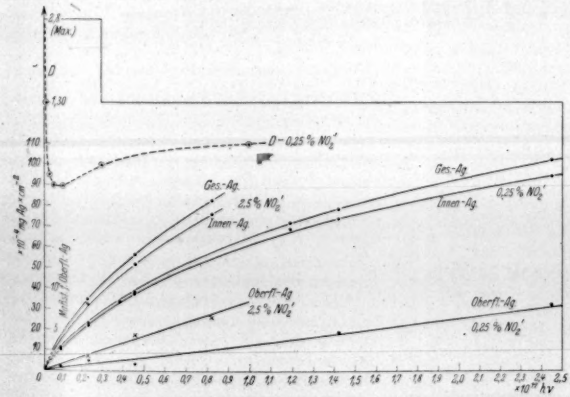


Abb. 18. Photolytisch gebildete Silbermengen für Agfa-DD-Film bei verschiedenen NO_2'-Konzentrationen. Vgl. Zahlentafel Vb–c. — Gestrichelte Kurve für entwickelte Dichten bei 0,25 Proz. NO_2'.

allgemeinen zu beobachten, daß der Grenzwert von einer Mindestkonzentration des Akzeptors (von 0,025 Proz. NO_2') mit wachsender NO_2'-Konzentration nicht mehr wesentlich ansteigt. Die höhere Akzeptorkonzentration hat dann nur noch die Wirkung, daß der Grenzwert schneller, d. h. bei geringeren Belichtungen erreicht wird, oder mit anderen Worten: der Wert von k in der Beziehung (1) wächst mit steigender NO_2'-Konzentration (vgl. z. B. Abb. 3–5 und 6–8).

Bei einer Reihe von Fällen gelang es, in dem Gebiet des (gemessenen) Anstiegs des Oberflächensilbers auch den Abfall der entwickelten Dichte im Solarisationsgebiet nachzuweisen (vgl. Abb. 8, 11, 12, 13). Vor allem wurde dies durch die NO_2'-Wirkung ermöglicht, welche den abfallenden Ast der Solarisation, z. B. bei $V_{95\,s}$ verflacht, so daß der Abfall sich bis in höhere Belichtungsgebiete hinein erstreckt, und andererseits das Oberflächensilber stark erhöht (vgl. dazu die Abb. 7 und 8 in Teil I).

Schwierig zu erklären ist das Ausmaß der durch NO_2' bewirkten Erhöhung der Silberbildung[1]). Die Versuchsdaten (vgl. die Zahlen für die Lichtausbeuten letzte Spalten der Zahlentafeln) ergeben ohne Zweifel, daß mehr Silber gebildet wird, als der Eigenabsorption des $AgBr$ in den Schichten entsprechen kann. Man könnte eine Autosensibilisation durch das gebildete Silber annehmen. Es bleibt dann jedoch zu erklären, warum diese nicht auch bei der Photolyse von bindemittelfreiem NO_2'-haltigem Silberhalogen beobachtet wird[2]).

Für die weitere Besprechung der Versuchsresultate, insbesondere bezüglich der Oberflächenbesetzung, sind zweckmäßig noch die Versuchsresultate für die Emulsionsschichten ohne Nitrit, über die im III. Teil berichtet werden soll, mit in Betracht zu ziehen.

1) Ungefähr gleiche Verhältnisse lassen auch Versuche von H. Arens, Zeitschr. wiss. Photogr. **30**, 56 (Abb. 6 und 7), 1931, erkennen.

2) Vgl. die zusammenfassende Darstellung der hierüber ausgeführten Versuche in: Meidinger, Theoret. Grundlagen, S. 120ff.; neuerdings auch P. Feldmann und A. Stern, Zeitschr. phys. Chem. (B) **26**, 45, 1934.

Berlin-Charlottenburg, im Juni 1937.

(Eingegangen 30. Juni 1937.)

Durchflußzahl von Normdüsen und Druckabfall in Rohren bei pulsierender Strömung.

Von E. Estel[1]).

I. Einleitung.
II. Versuchsanlage und Meßtechnisches.
1. Hydraulische Anlage.
2. Pulsationserzeugung und Amplitudenkennzeichnung.
3. Druckabfallmessung.
III. Einfluß der Pulsation auf die Durchflußzahl von Normdüsen.
1. Bestimmung der Durchflußmenge und Manometeranzeige.
2. Ausführung der Versuche und Meßergebnisse.
3. Ähnlichkeitsbetrachtungen.
4. Änderung der Durchflußzahl durch Einbaufehler.
IV. Einfluß der Pulsation auf den Druckabfall in glatten Rohren.
1. Ausführung der Versuche und Meßergebnisse.
2. Dimensionslose Darstellung der Meßergebnisse.
V. Einfluß der Pulsation auf den Druckabfall in rauhen Rohren.
VI. Zusammenfassung.
Schrifttum.

I. Einleitung.

In den beiden letzten Jahrzehnten ist — sowohl aus grundsätzlichen Erwägungen als auch wegen der Bedürfnisse der Technik — erhebliche experimentelle und rechnerische Arbeit auf die Untersuchung der Strömung in Rohren verwendet worden. Die grundsätzlichen Untersuchungen bezogen sich vorwiegend auf die Feststellung des Widerstandsgesetzes und der Geschwindigkeitsverteilung in glatten und rauhen Rohren. Hier sind insbesondere die Arbeiten von R. Hermann (1) und J. Nikuradse (2) zu nennen, denen es gelang, ein sehr genaues Widerstandsgesetz für stationäre Strömung in glatten Rohren bis zu sehr hohen Reynoldsschen Zahlen aufzustellen und eine gründliche Untersuchung des Widerstandsgesetzes rauher Rohre von J. Nikuradse (3). Wesentlich technisches Interesse besitzt eine große Anzahl von Arbeiten, die der Geschwindigkeitsmessung der Rohrströmung mit Hilfe eingebauter Düsen und Blenden gewidmet wurde, deren wesentlichste Ergebnisse in den „Regeln" (4) niedergelegt sind.

Neben dem Verhalten der stationären Rohrströmung ist weiterhin auch das Verhalten nichtstationärer Strömungen, insbesondere das von Pulsationen, wie sie etwa durch Kolbenpumpen erzeugt werden, von wesentlichem Interesse für die Technik. Hierüber liegen bisher nur verhältnismäßig wenig Arbeiten vor, die vorwiegend sich mit der Beeinflussung der Anzeige von Meßgeräten durch Pulsationen beschäftigen (5). G. Sauer (6) gibt die Größe der Fehler für verschiedene Schwingungsformen an mit Vorschlägen für richtig anzeigende Staudruckmeßgeräte. Staudruckmessungen bei schwingenden Pitotrohren im stationären Luftstrom liefern nach G. Kiel (7) ebenfalls Fehler für die Geschwindigkeit infolge Einstellung auf das Mittel der Geschwindigkeitsquadrate. Die Berechnung der Durchflußmenge einer pulsierenden Strömung wird durch Bilden der Wurzel aus dem Mittelwert des Staudruckes $\sqrt{\frac{1}{t}\int \gamma h dt}$ gefälscht, da in Wahrheit der mittlere Mengenstrom dem Mittelwert der Wurzeln $\frac{1}{t}\int \sqrt{\gamma h} dt$ verhältnisgleich ist (5), (8). Außer der Berechnung des Manometerfehlers besteht noch grundsätzlich die Möglichkeit, durch Ausgleichen der Pulsationsstöße eine quasistationäre Strömung herzustellen (9), (10). Eine Nutzbarmachung dieser Ergebnisse ist jedoch dadurch erschwert, daß entsprechende Angaben über die Stärke der Pulsationen nicht vorhanden sind.

Bei der Vielgestaltigkeit in Form, Stärke und Frequenz der Pulsationen ist auf diesem Gebiet noch eine außerordentlich große Arbeit zu leisten. Die Lage ist hier etwa ähnlich wie bei der Untersuchung der stationären Strömung in rauhen Rohren, bei der auch eine ähnliche Vielgestaltigkeit vorliegt. Um so mehr erscheint es geboten, möglichst viel systematisch geordnetes Material zu dieser Frage beizubringen. Die vorliegende Arbeit will ein Vorstoß in dieser Richtung bedeuten. Sie erstreckt sich auf den Druckabfall in glatten und rauhen Rohren bei pulsierender Strömung, wobei wesentlicher Nachdruck auf eine zahlenmäßige Erfassung der Pulsationsstärke gelegt und außerdem auch die Form der Pulsation einer gewissen Veränderung unterworfen wurde. Weiterhin wurde in ähnlicher Weise auch die Durchflußzahl von Normdüsen bei pulsierender Strömung bestimmt. In beiden Fällen wurde angestrebt, durch dimensionslose Formulierung der Ergebnisse ihre Anwendbarkeit über den vorliegenden besonderen Fall hinaus für andere Fälle nutzbar zu machen.

1) Auszug aus einer Leipziger Dissertation. Herrn Prof. Dr. L. Schiller, der die Anregung zu der Arbeit gab, und Herrn Dr. A. Naumann danke ich für ihre wertvollen Ratschläge. Der Helmholtz-Gesellschaft sei für die zur Versuchsanlage gewährten Zuschüsse bestens gedankt. Ferner gilt mein Dank Herrn Mechanikermeister G. Hentsch, der die mechanischen Arbeiten in vorzüglicher Weise ausführte.

II. Versuchsanlage und Meßtechnisches.

1. Hydraulische Anlage.

Die Versuchsanlage (Fig. 1) besteht aus einer Kreiselpumpe A, die das Wasser aus einem Vor-

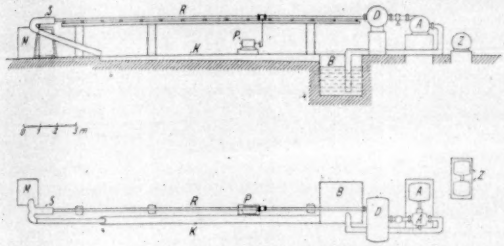


Fig. 1. Versuchsanlage.

ratsbehälter B in einen Druckkessel D drückt, aus dem es in das Versuchsrohr R strömt. Die Geschwindigkeitsmessung erfolgt durch Bestimmen der Durchflußmenge in einem Meßtrog M.

2. Pulsationserzeugung und Amplitudenkennzeichnung.

Zur Erzeugung der pulsierenden Strömung wurde in die Rohrleitung ein Schnellschlußschieber eingebaut, der durch ein Gestänge mit einer auf der Welle eines kleinen Elektromotors P (Fig. 1) befindlichen Exzenterscheibe verbunden war. Gleichmäßige Umdrehungsgeschwindigkeit des Motors ermöglichte ein periodisches Schließen und Öffnen des Schiebers. Durch Verändern der Exzentrizität und damit der maximalen Eindringtiefe des Schieberkeils in das Rohr konnten verschiedene Amplituden der Pulsation eingestellt werden. Die durch Schiebewiderstände feinstufig regelbare Umdrehungsgeschwindigkeit des Motors ließ die Einstellung verschiedener Frequenzen (von 15–200/min) zu.

Für die Kennzeichnung der Amplitude war es naheliegend, das Verhältnis von freiem zu engstem Rohrquerschnitt zu wählen. Es zeigte sich aber, daß Versuchsergebnisse, die mit verschiedenen Formen des Schieberkeils (Schieberform A = Kreisfläche, Schieberform B = Kreissegment, vgl. Fig. 2) gewonnen worden waren, erst dann zur Übereinstimmung kamen, wenn man als Maß für die Amplitude das Verhältnis derjenigen Durchflußmenge einführte, die eine stationäre Strömung bei geöffnetem bzw. bei entsprechend geschlossenem Schieber und unveränderter Tourenzahl der Kreiselpumpe A lieferte. Dieses Verhältnis wird mit $Q/Q_{max\,min} = \hat{Q}$ bezeichnet und dient zur Größenfestlegung einer Amplitude. Die Größe dieses Verhältnisses wurde für alle verwendeten Amplituden durch Versuch bestimmt und ergab sich unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, hing also nur von der Form des Keils und der Größe der Abdeckung ab.

Fig. 2.

3. Druckabfallmessung.

Der Druckabfall wurde mit quecksilbergefüllten, aufrechtstehenden U-Rohren sowie einem von der Firma J. C. Eckardt (Stuttgart-Cannstatt) gelieferten Membranmanometer gemessen. Bei hier nicht näher beschriebenen Versuchen, die – ausgeführt an einem 104 mm weiten Rohr – im wesentlichen durch eine sehr kurze Meßstrecke ($5\,d$)[1]) gekennzeichnet waren, wurden (außer bei kleinen Geschwindigkeiten und kleinen Amplituden) große Unregelmäßigkeiten in der Manometeranzeige für den Druckabfall bis zur Umkehrung des Vorzeichens beobachtet. Diese Anomalie konnte entweder als eine Eigentümlichkeit der Strömung, die im vorliegenden Falle wenige Durchmesser vor der Meßstrecke eine Erweiterung, etwa $40\,d$ hinter der Meßstrecke eine Verengung erfuhr oder als ein Manometereffekt gedeutet werden. Zur Klärung dieser Frage wurde auf Vorschlag von Herrn Prof. Schiller folgende Verbindung zweier Quecksilbermanometer entwickelt. Je ein Schenkel der beiden Manometer war mit einem größeren Behälter, in dem ein praktisch konstant bleibender Überdruck erzeugt werden konnte, verbunden, während die beiden anderen Schenkel zu den Druckabnahmestellen des Rohres führten. Durch dieses Verfahren kann, da hier die beiden Flüssigkeitssäulen unabhängig voneinander schwingen können, ein Mittelwert des Druckes an jeder Meßstelle getrennt und unbeeinflußt von den Vorgängen an der anderen gemessen werden. Die mit diesem „vierschenkligen" Manometer ausgeführten Versuche ergaben ein völlig normales Verhalten des Druck-

[1]) d = Rohrdurchmesser.

abfalls, so daß der beobachtete Effekt als manometerbedingt angesehen werden muß. Bei den in Abschnitt IV beschriebenen Versuchen (mit Meßstrecken $> 12\,d$) zeigten sämtliche Manometer in der üblichen Schaltung nichts Auffälliges und gute Übereinstimmung untereinander wie auch mit dem „vierschenkligen Manometer".

Zur leichteren Ablesung wurden die Schwingungen im Manometer gedämpft. Wie bereits bekannt war (5), (11) und durch eigene Versuche bestätigt wurde, kann eine auf beiden Manometerseiten ungleichmäßige Dämpfung die Druckanzeige fälschen. Sie blieb aber ohne merklichen Einfluß, solange der Manometerzeiger bzw. die -flüssigkeit unter den Druckschwankungen noch Schwingungen ausführte. Die für die Druckabfallmessungen benutzte Dämpfung wurde deshalb in einer Größe gehalten, daß zwar die Amplitude der Manometerschwingungen verringert, aber die Richtigkeit der Anzeige noch gesichert war. Außerdem wurde für eine schwingungsfreie Lagerung der Druckzuführungsschläuche Sorge getragen.

III. Einfluß der Pulsation auf die Durchflußzahl von Normdüsen.

1. Bestimmung der Durchflußmenge und Manometeranzeige.

Bestimmt man die Durchflußmenge V nach der Formel

$$V = \alpha F_0 \sqrt{\frac{2g}{\gamma} \Delta p} \qquad (1)$$

(α = Durchflußzahl, F_0 = Düsenquerschnitt, γ/g = Dichte der Flüssigkeit, Δp = der in der Düse auftretende Druckabfall), so kann die Messung aus folgenden Gründen gefälscht werden. Erstens erhält man, wie bereits oben erwähnt, durch Radizieren des Druckmittelwertes einen fehlerhaften, und zwar zu großen Durchfluß. Zweitens besteht noch die Möglichkeit, daß der Druckabfall bei Pulsationen in jedem Augenblick eine Veränderung gegenüber dem einer stationären Strömung gleichen Durchflusses erfährt (verändertes Profil, Beschleunigungsverluste).

Da bei den hier untersuchten Strömungen die Geschwindigkeitsschwankungen um den Mittelwert — wie durch Aufzeichnen der geometrischen Abdeckung in Abhängigkeit von der Zeit festgestellt wurde — sehr gut durch eine einfache Sinusfunktion dargestellt werden konnten, ist es möglich, den durch die falsche Mittelung begangenen Fehler zu berechnen. Bezeichnet U die Augenblicksgeschwindigkeit, $\overline{u}$ die Grundgeschwindigkeit (den gesuchten zeitlichen Mittelwert) und u die Schwankungen, so mißt man nicht $\overline{u}$, sondern einen Druck, der verhältnisgleich dem zeitlichen Mittelwert von U^2 ist, wobei U^2 durch

$$U^2 = (\overline{u} + u)^2$$

gegeben ist (12). Bedeuten $\pm a$ die bei den Pulsationen maximal auftretenden Geschwindigkeitsschwankungen und setzt man $\frac{\overline{u} + a}{\overline{u} - a} = A$, so erhält man auf Grund einer einfachen Rechnung (13) folgendes Ergebnis

$$\sqrt{\overline{U^2}} = \overline{u} \frac{\sqrt{2}}{2(A+1)} \sqrt{3A^2 + 2A + 3} = c\,\overline{u}\,.$$

Der Zahlenfaktor c gibt das Verhältnis der gemessenen zur wahren mittleren Geschwindigkeit und damit auch das der Durchflußzahl bei stationärer Strömung zur Durchflußzahl bei pulsierender Strömung an. Mit einer solchen Berechnung hätte man grundsätzlich die Möglichkeit, mit Düsen bekannter Durchflußzahl für stationäre Strömung Mengenmessungen auch bei pulsierender Strömung auszuführen — jedoch unter der Voraussetzung, daß die momentanen Druckwerte unabhängig vom Beschleunigungszustand bzw. von abgeänderter Geschwindigkeitsverteilung, nur von der augenblicklichen Durchschnittsgeschwindigkeit über den Querschnitt abhängig sind. Setzt man z. B. $A = 1{,}046$, so ergibt sich eine Änderung der Durchflußzahl um den Faktor $c = 1{,}0001$, für $A = 1{,}200$ gilt $c = 1{,}002$. Tatsächlich ergeben sich aus den Messungen (s. u.) bei Werten $\hat{Q} = 1{,}046$ und $\hat{Q} = 1{,}200$ Änderungen der Durchflußzahl, die das Vielfache der berechneten Änderungen betrugen. Dieser Unterschied kann nicht darin begründet sein, daß die wirkliche Amplitude A der Schwankung abweichen kann von der die Amplitude kennzeichnenden Größe $\hat{Q}$, deren gemessene Zahlenwerte in obige Rechnung eingesetzt wurden; denn A (tatsächliche Amplitude) ist sicher stets kleiner als $\hat{Q}$ (aus stationären Zuständen ermittelte Amplitude), und das Einsetzen eines kleineren A-Wertes in die Rechnung würde einen noch kleineren Einfluß der Pulsationen ergeben, also noch größere Unterschiede zwischen Rechnung und Experiment. Die Unterschiede zwischen Rechnung und Beobachtung müssen also großenteils auf anderen Ursachen beruhen, die in Abweichungen des Druckverlaufs im Rohr selbst infolge der nichtstationären Bewegung zu suchen und theoretisch nicht ausreichend zu erfassen sind. Der tatsächliche gesamte Pulsationseinfluß war also, wie im Folgenden berichtet, versuchsmäßig zu ermitteln[1]).

1) Dieser, in der Dissertation nicht enthaltene Hinweis ist hier auf Grund einer von Herrn Dr. G. Ruppel gemachten Bemerkung eingefügt.

2. Ausführung der Versuche und Meßergebnisse.

Die Untersuchung der Durchflußzahl zweier Normdüsen 1930 vom Öffnungsverhältnis $m = 0{,}25$ und $m = 0{,}50$ in einem Messingrohr von 52 mm lichte Weite beschränkte sich im wesentlichen auf den von der Reynoldsschen Zahl unabhängigen Bereich der α-Werte. Das Gebiet der konstanten Durchflußzahl konnte auch bei pulsierender Strömung festgestellt werden. Bei Ausführung der Versuche wurde die Durchflußmenge durch Volumenmessung bestimmt und

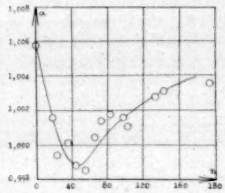


Fig. 3. $m = 0{,}25$ $\hat{Q} = 1{,}117$

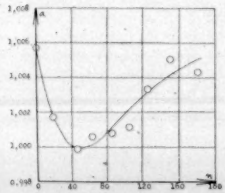


Fig. 4. $m = 0{,}25$ $\hat{Q} = 1{,}060$

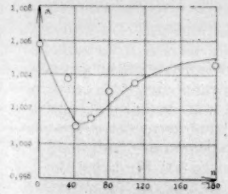


Fig. 5. $m = 0{,}25$ $\hat{Q} = 1{,}046$

der Druckabfall an einem quecksilbergefüllten U-Rohr-Manometer abgelesen. Der in Rohrdurchmessern ausgedrückte Anlauf vom Kessel und der von der Pulsationsquelle hatte eine Länge von $190d$ bzw. $115d$. Die von der Frequenz und Amplitude etwas beeinflußte Meßgenauigkeit betrug im Mittel $\pm$ 0,3 Proz.

Die Versuche wurden bei Frequenzen von 15 bis 200/min und der Schieberform A (vgl. Fig. 2) ausgeführt. Die Durchflußzahl der Düse $m = 0{,}25$ wurde bei den Amplituden $\hat{Q} = 1{,}117$; 1,060; 1,046 bis $Re = 160000$, die Durchflußzahl der Düse $m = 0{,}50$ bei den Amplituden $\hat{Q} = 1{,}200$; 1,110; 1,066 bis $Re = 320000$ gemessen ($Re = \bar{u}d/\nu$; $\bar{u}$ ist die über den Rohrquerschnitt gemittelte Strömungsgeschwindigkeit, d der Rohrdurchmesser und ν die kinematische Zähigkeit). Beobachtet wurde bei beiden Düsen eine Abhängigkeit der Durchflußzahl von Frequenz und Amplitude der Pulsation. Mit wachsender Frequenz nimmt α zunächst ab, um nach Erreichen eines bei $n = 40$ bis 50 gelegenen Minimums sich

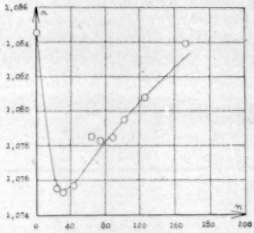


Fig. 6. $m = 0{,}50$ $\hat{Q} = 1{,}200$

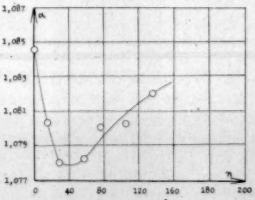


Fig. 7. $m = 0{,}50$ $\hat{Q} = 1{,}110$

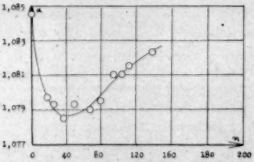


Fig. 8. $m = 0{,}50$ $\hat{Q} = 1{,}066$

asymptotisch wieder dem bei stationärer Strömung gültigen Wert zu nähern. Wird die Durchflußmenge einer pulsierenden Strömung unter Verwendung der für $n = 0$ gültigen α-Werte bestimmt, so ergibt sich also stets ein zu hoher Wert. Die Fig. 3–5 zeigen die Frequenz- und Amplitudenabhängigkeit der Durchflußzahl $\alpha_{m=0{,}25}$. Die Ergebnisse gelten für $Re > 80000$, da von hier ab die Unabhängigkeit der Durchflußzahl von Re festgestellt wurde. In den Fig. 6

bis 8 sind die an der Düse $m = 0{,}50$ gewonnenen Meßergebnisse wiedergegeben. Diese haben Gültigkeit für $Re > 160000$.

Eine Wiederholung der Versuche bei verkürzter Anlauflänge ($77\,d$) ließ keine Abweichung von den wiedergegebenen Ergebnissen erkennen.

Daß der Pulsationseinfluß bei $\hat{Q} = \text{const}$ mit wachsender Frequenz nicht dauernd zunimmt, sondern nach einem Maximum wieder zurückgeht (vgl. Fig. 3–10, 14), wird mit der Art der Pulsationserzeugung im Zusammenhang stehen. Bei einer hohen Frequenz werden infolge der Trägheit der bewegten Wassermassen nicht mehr die im stationären Zustand gemessenen maximalen und minimalen Durchflußmengen auftreten, so daß sich für die tatsächliche relative Schwankung ein kleinerer Wert als $\hat{Q}$ ergibt. Die beobachtete Abnahme des Pulsationseinflusses dürfte sonach auf die Abnahme der Amplitude mit zunehmender Frequenz zurückzuführen sein[1]).

3. Ähnlichkeitsbetrachtungen.

Die vorstehend mitgeteilten Ergebnisse hinsichtlich des Verhaltens von α bei gegebenem Öffnungsverhältnis m und verändertem $\hat{Q}$ und n gelten zunächst nur für die gewählten Versuchsbedingungen, d. h. insbesondere bei konstantem d und ν. Darüber hinaus wird man aber z. B. die festgestellte Unabhängigkeit von $\overline{u}$ in Anlehnung an die für stationäre Strömung bekannte Unabhängigkeit von Re auch hier dahin zu verallgemeinern geneigt sein, daß Unabhängigkeit von Re besteht.

Was weiterhin die festgestellte Abhängigkeit von n anlangt, so kann man folgende Ähnlichkeitsbetrachtungen anstellen. Bei gegebenem m und $\hat{Q}$ kann α noch abhängen von $\overline{u}$, n, d, ν. Hieraus lassen sich etwa zwei unabhängige Dimensionslose bilden:

$$\frac{n\,d^2}{\nu} \qquad \text{und} \qquad \frac{\overline{u}\,d}{\nu}.$$

Bei festem d und ν wurde aber Unabhängigkeit von $\overline{u}$ beobachtet. Also ist α unabhängig von Re und allein abhängig von $n\,d^2/\nu$.

Hiernach wird man geneigt sein, unsere grundsätzlichen Versuchsergebnisse dahin zu verallgemeinern, daß sie für beliebige Rohre und beliebige Flüssigkeiten Gültigkeit haben, sofern man den beobachteten α-Verlauf aufträgt als Funktion von $n\,d^2/\nu$ (Fig. 9 für $m = 0{,}25$ und Fig. 10 für $m = 0{,}50$).

Für die numerischen Werte ist bei stark abweichenden Strömungsformen mit der Möglichkeit einer Abweichung von den hier gemessenen Werten zu rechnen (vgl. allerdings IV, 1c, β).

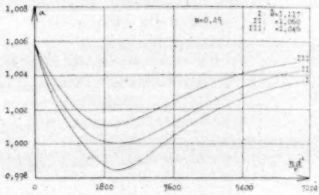


Fig. 9.

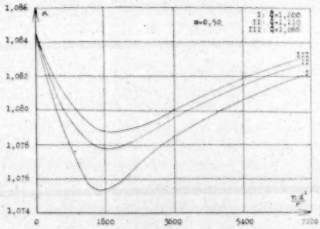


Fig. 10.

4. Änderung der Durchflußzahl durch Einbaufehler.

Die Beeinflussung der Durchflußzahl durch Einbaufehler ist schon vielfach festgestellt und näher untersucht worden (4), (14). Die hier in dieser Richtung ausgeführten Versuche sollten nur so viel zeigen, daß die bei stationärer Strömung durch Fehlerquellen eingetretene Änderung von α bei pulsierender Strömung nicht konstant bleibt, sondern als Funktion der Frequenz und Amplitude erscheint. Allgemeinere Bedeutung kann dem folgenden Beispiel nicht zukommen, jedoch gewährt es Einblick in die Größenordnung der auftretenden Fehler. Untersucht wurde die Düse $m = 0{,}50$ bei einem um 3 mm zu eng geschnittenen Dichtungsring. Die für stationäre Strömung und für pulsierende Strömung ($\hat{Q} = 1{,}20$) erhaltenen Werte für die Durchflußzahl sind im Folgenden zusammengestellt:

n	0	48	72	110
α	1,133	1,117	1,140	1,145

1) Neue Versuche mit Ermittlung der tatsächlichen Amplitude sind in Vorbereitung.

IV. Einfluß der Pulsation auf den Druckabfall in glatten Rohren.

1. Ausführung der Versuche und Meßergebnisse.

a) Rohr I (Messing, $d = 52$ mm) Schieberform A.

Zur experimentellen Bestimmung des Rohrwiderstandes – Reynoldssche Zahl Re und Widerstandsbeiwert ψ sind durch

$$Re = \bar{u}\frac{d}{\nu} \qquad (2) \qquad\qquad \psi = \frac{\Delta p}{l}\frac{2d}{\varrho\bar{u}^2} \qquad (3)$$

bestimmt – wurden an einem gezogenen Messingrohr von 52 mm lichte Weite Druckabfallmessungen ausgeführt. Die vom Rohreinlauf bis zur Mitte der Meßstrecke gerechnete Anlauflänge betrug 181 d, der Pulsationsanlauf 106 d und die Länge der Meßstrecke 12,5 d. Der Druckverlust wurde bei Frequenzen von 15–180/min und Amplituden $\hat{Q} = 1{,}30$; 1,15; 1,07 unter Verwendung des Membranmanometer gemessen. Der im Bereich Reynoldsscher Zahlen von 180000 bis 550000 ermittelte Widerstandsbeiwert ergab in einem log ψ-log Re-Diagramm mit Amplitude und Frequenz als Parameter Kurven vom Charakter der sog. „welligen" Rauhigkeiten, d. h. annähernd paralleler Verlauf zur log ψ-log Re-Kurve für $n = 0$. Dabei wurden die Versuche bei nahezu konstantem ν ausgeführt. Als Beispiel sind in Fig. 11 die für zwei Frequenzen ($n = 24$ und 62) und $\hat{Q} = 1{,}30$ erhaltenen Meßpunkte wiedergegeben. Um die Übersicht in dieser Darstellung nicht zu zerstören, sind aus den zahlreichen Messungen mit verschiedenen Frequenzen nur zwei Frequenzen herausgegriffen worden. Für die beiden anderen Amplituden wurden ähnliche Kurven wie die in Fig. 11 wiedergegebenen erhalten. Entsprechend der Amplitudenabnahme ergab sich auch eine geringere Widerstandserhöhung.

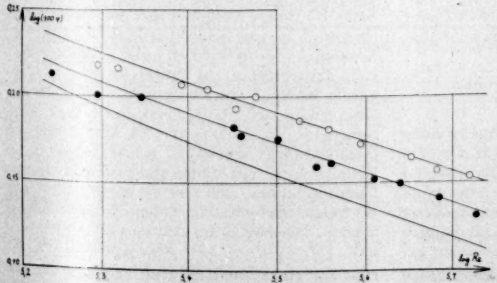


Fig. 11. Rohr I. $\hat{Q} = 1{,}30$. Sch A. Meßpunkte durch Variation von $\bar{u}$ gewonnen bei Konstanz von d und ν.

Für die weitere Erörterung der Versuchsergebnisse erwies es sich als zweckmäßig, als unabhängige Veränderliche $\Psi = \frac{\psi\ \text{pulsierend}}{\psi\ \text{stationär}}$, d. h. das Verhältnis der ψ-Werte bei pulsierender Strömung zu den ψ-Werten bei stationärer Strömung für die gleiche Reynoldssche Zahl, zu wählen. Für dieses Ψ liefert das Versuchsergebnis der Fig. 11 eine wichtige Folgerung. Die Parallelität der für die verschiedenen Frequenzen erhaltenen log ψ-log Re-Kurven (bei konstantem d und ν) zu der bei stationärer Strömung gültigen log ψ-log Re-Kurve zeigt nämlich, daß Ψ nicht von der Geschwindigkeit abhängt [1]).

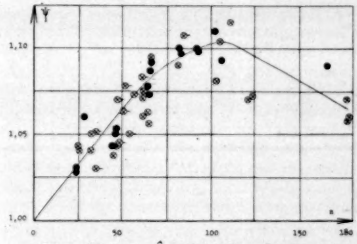


Fig. 12. $\hat{Q} = 1{,}30$. Sch A
Rohr I (52 mm l. W.), Manometer I
Rohr II (50 mm l. W.), Manometer I
Rohr II (50 mm l. W.), Manometer III

Trägt man Ψ als Funktion der dimensionsbehafteten Frequenz n auf – in Fig. 12 sind als Beispiel einige Meßpunkte eingetragen (Signatur •) –, so erkennt man ein Anwachsen des relativen Widerstandsbeiwertes Ψ mit zunehmender Frequenz, bis bei etwa $n = 100$ ein Maximum erreicht ist, dem für weiter wachsende n ein allmählicher Abfall folgt. Für die anderen Amplituden ergaben sich entsprechende Kurven, und zwar bestand zwischen Ψ_{max} und der Größe der Amplitude $\hat{Q}$ ein aus Fig. 15 ersichtlicher Zusammenhang, während Ψ_{max} für alle Amplituden bei der gleichen Frequenz beobachtet wurde. Über das Zustandekommen des Maximums gilt das früher (III, 2) bei den Düsen Gesagte.

Um einen etwaigen Einfluß der Entfernung der Pulsationsquelle von der Meßstrecke auf den

1) Für die ψ-Re-Abhängigkeit bei stationärer Strömung wurde das von R. Hermann (1) aufgestellte und von uns durch eigene Messungen bestätigte Widerstandsgesetz zugrunde gelegt.

Widerstandsbeiwert zu erkennen, wurden vergleichende Versuche an verschiedenen Meßstellen mit der Amplitude $\hat{Q} = 1{,}30$ ausgeführt. Die Ψ-Werte lagen bei 15,5 d Pulsationsanlauf um maximal 5 Proz. höher als bei 66 d und 106 d; dagegen lieferten 66 d und 106 d übereinstimmende Ergebnisse. Von etwa 60 d ab scheint eine nur sehr langsame Änderung der Ψ-Werte zu bestehen, so daß unsere Meßergebnisse, die stets bei Abständen $> 60\,d$ ausgeführt wurden, näherungsweise auch noch bei größeren Abständen Geltung haben dürften.

b) Rohr II (Kupfer, $d = 50$ mm)
Schieberform A.

Weiterhin wurden die Druckabfallmessungen an einem glatten Kupferrohr von 50 mm lichte Weite ausgeführt. Die Länge des Pulsationsanlaufes betrug 80 d, die der Meßstrecke 50 d. Zur Messung des Druckabfalles fanden ein Membranmanometer (I) und zwei quecksilbergefüllte U-Rohre (III) in der unter Abschnitt II, 3 beschriebenen Anordnung Verwendung. Untersucht wurde zwischen den Reynoldsschen Zahlen 100000 und 400000 die Abhängigkeit des Widerstandsbeiwertes von Frequenzen zwischen 25 und 180/min und bei zwei Amplituden $\hat{Q} = 1{,}30$ und 1,15. Auch hier zeigte sich wieder der Parallelismus entsprechend den Kurven in Fig. 11. Fernerhin sind in Fig. 12 als Beispiel einige den allgemeinen Verlauf darstellende Meßpunkte eingezeichnet, und zwar bedeutet ⊗, daß der betreffende Punkt mit Manometer (I), ⊗, daß er mit Manometer (III) gemessen worden ist. Man erkennt, daß beide Meßmethoden keine systematischen Abweichungen in den Ergebnissen zeigen.

Da die beiden bisher behandelten Rohre sich ihrem Durchmesser nach nur wenig voneinander unterscheiden, erschien es erlaubt, die an ihnen gefundenen Ergebnisse in ein gemeinsames Diagramm (12) einzuzeichnen, zumal diese Darstellung nur der allgemeinen Veranschaulichung dienen soll und aus ihr keine besonderen Folgerungen gezogen werden.

c) Rohr III (Messing, $d = 75$ mm)

α) Schieberform A.

Zur Prüfung des Ähnlichkeitsgesetzes wurden die Versuche an einem Messingrohr von 75 mm lichte Weite wiederholt. Der Pulsationsanlauf betrug 93,5 d und die Länge der Meßstrecke 27,5 d Der Druckabfall wurde mit Membranmanometer (I) und Quecksilbermanometer (II) im Bereich Reynoldsscher Zahlen von 270000–630000 gemessen. Untersucht wurden vier Amplituden, nämlich $\hat{Q} = 1{,}07$; 1,115; 1,30; 1,47 und Frequenzen zwischen 15 und 175/min.

Die Darstellung der Versuchsergebnisse erfolgte wie oben. Aus einem log ψ-log Re-Diagramm (wobei in Re wieder nur die Geschwindigkeit verändert wurde) mit ebenfalls wieder untereinander parallelen Kurven (Frequenz und Amplitude als Parameter) ergab sich die Abhängigkeit des relativen Widerstandsbeiwertes Ψ von der Frequenz n, die für die Amplitude $\hat{Q} = 1{,}30$ aus Fig. 13 ersichtlich ist. Hier ist wieder ein Teil der

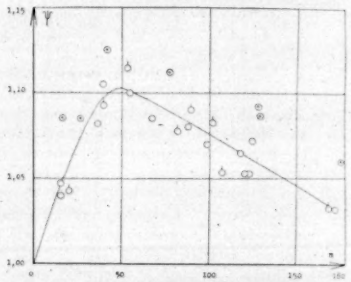


Fig. 13. Rohr III (75 mm l. W.) $\hat{Q} = 1{,}30$
○ Sch A Manometer I
◌ Sch A Manometer II
⊛ Sch B Manometer I

für verschiedene Frequenzen erhaltenen Meßpunkte eingezeichnet; ○ ist mit Manometer (I), ◌ mit Manometer (II) gewonnen. Auch hier stehen die mit verschiedenen Manometern erhaltenen Ergebnisse in Übereinstimmung. Der Verlauf der Ψ-n-Abhängigkeit ist derselbe wie bei dem 50- bzw. 52-mm-Rohr, nur daß hier das Maximum von Ψ bei kleineren Frequenzen (etwa 50/min) eintritt.

β) Schieberform B.

Der Übergang zu einer anderen Keilform des Schnellschlußschiebers bei sonst gleicher Versuchsanordnung sollte darüber Aufschluß geben, inwieweit die mit der ersten Form A erhaltenen Ergebnisse grundsätzlich und gegebenenfalls auch zahlenmäßig auf andere Formen zu übertragen wären. Eine zusammenfassende Darstellung erwies sich als möglich durch Wahl eines geeigneten Ausdruckes für die Amplitude. Wie bereits unter II, 2 erwähnt, wurde als solcher das Verhältnis des maximalen und minimalen Durchflusses gefunden, den eine stationäre Strömung bei freiem und jeweils engstem Rohrquerschnitt lieferte. Die hier untersuchten vier Amplituden ($\hat{Q} = 1{,}11$; 1,30; 1,475; 1,59) ließen wenigstens zum Teil einen unmittelbaren Vergleich mit den Messungen bei der Schieberform A zu. Es zeigte sich annähernde Übereinstimmung der mit

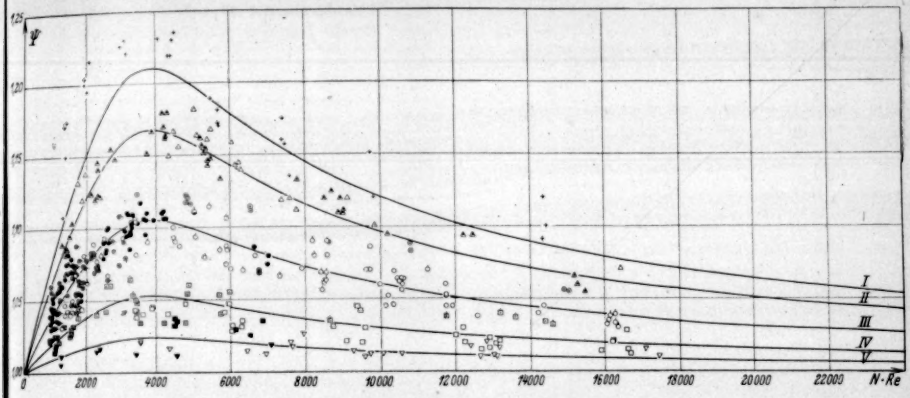


Fig. 14.

+	$\hat{Q} = 1{,}59$ Rohr III Sch B Manometer I	⊙	$\hat{Q} = 1{,}30$ Rohr III Sch B Manometer I
△	$\hat{Q} = 1{,}475$ Rohr III Sch A Manometer I	■	$\hat{Q} = 1{,}15$ Rohr I Sch A Manometer I
▲	$\hat{Q} = 1{,}475$ Rohr III Sch B Manometer I	✉	$\hat{Q} = 1{,}15$ Rohr II Sch A Manometer I
●	$\hat{Q} = 1{,}30$ Rohr I Sch A Manometer I	□	$\hat{Q} = 1{,}15$ Rohr III Sch A Manometer I
⊗	$\hat{Q} = 1{,}30$ Rohr II Sch A Manometer I	⊡	$\hat{Q} = 1{,}15$ Rohr III Sch B Manometer I
⊗	$\hat{Q} = 1{,}30$ Rohr II Sch A Manometer III	⊡	$\hat{Q} = 1{,}15$ Rohr III Sch B Manometer II
○	$\hat{Q} = 1{,}30$ Rohr III Sch A Manometer I	▼	$\hat{Q} = 1{,}07$ Rohr I Sch A Manometer I
◡	$\hat{Q} = 1{,}30$ Rohr III Sch A Manometer II	▽	$\hat{Q} = 1{,}07$ Rohr III Sch A Manometer I

Kurve I nach Gleichung (4) für Amplitude $\hat{Q} = 1{,}59$
Kurve II nach Gleichung (4) für Amplitude $\hat{Q} = 1{,}475$
Kurve III nach Gleichung (4) für Amplitude $\hat{Q} = 1{,}30$
Kurve IV nach Gleichung (4) für Amplitude $\hat{Q} = 1{,}15$
Kurve V nach Gleichung (4) für Amplitude $\hat{Q} = 1{,}07$

gleichem $\hat{Q}$, dagegen nicht der mit gleichem geometrischen Verhältnis $F_1 : F_2$ (F_1 = freier, F_2 = engster Rohrquerschnitt) ausgeführten Versuche.

Die Auftragung der mit dem Membranmanometer gewonnenen Meßpunkte erfolgte zunächst wieder in einem log ψ-log Re-Diagramm und lieferte dieselben Ergebnisse wie oben. In Fig. 13 sind die relativen Widerstandsänderungen in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen (Signatur ⊙). Der Kurvenverlauf ist dem für die Schieberform A durchaus ähnlich. Bei den anderen Amplituden (vgl. Fig. 14) ist die Übereinstimmung der beiden Formen noch erheblich besser.

2. Dimensionslose Darstellung der Meßergebnisse.

Aus den eine pulsierende Strömung in einem glatten Rohr bestimmenden Größen (d, ν, n, $\bar{u}$) lassen sich die beiden voneinander unabhängigen Dimensionslosen

$$N = \frac{n\,d}{\bar{u}} \qquad \text{und} \qquad Re = \frac{\bar{u}\,d}{\nu}$$

bilden. Eine weitere kennzeichnende Dimensionslose ist die bereits oben eingeführte Amplitude

$$\hat{Q} = \frac{Q_{\max}}{Q_{\min}}\,.$$

Nach dem Ähnlichkeitsprinzip muß ψ oder auch Ψ eine Funktion dieser drei voneinander unabhängigen Dimensionslosen sein, also

$$\Psi = f(\hat{Q}, N, Re)\,.$$

Nun zeigen aber die mitgeteilten Meßergebnisse, daß sich diese Abhängigkeit auf eine solche von zwei unabhängigen Veränderlichen zurückführen läßt. Bei jeweils festgehaltener Amplitude hatte sich nämlich für jedes der drei untersuchten

Rohre und mit $\nu = \text{konst}$ gezeigt, daß Ψ unabhängig von $\bar{u}$ war (vgl. den parallelen Verlauf der log ψ-log Re-Kurven in Fig. 11). Eine Veränderung von $\bar{u}$ allein ändert also Ψ nicht. Sie ändert aber sowohl N als auch Re. Eine Abhängigkeit des Ψ von N und Re kann sich also nur auf die darin enthaltenen anderen Größen (n, d, ν), nicht auf $\bar{u}$ beziehen. Aus diesen läßt sich aber nur die einzige Dimensionslose

$$\frac{n d^2}{\nu} = N \cdot Re$$

bilden. Wir können also sagen: Die Abhängigkeit des relativen Widerstandsbeiwertes Ψ von N und Re läßt sich auf eine Abhängigkeit von $N \cdot Re$ zurückführen. Also ist

$$\Psi = f(\hat{Q}, N \cdot Re) .$$

Trägt man demgemäß die Versuchsergebnisse in der Form $\Psi = f(N \cdot Re)$ mit $\hat{Q}$ als Parameter auf (Fig. 14), so ordnen sich, wie nach dem Gesagten zu erwarten, die Ergebnisse gut ineinander ein.

Aus dieser Darstellung ergibt sich weiter eine augenfällige Tatsache, nämlich, daß die den verschiedenen Amplituden entsprechenden Maxima von Ψ sämtlich bei dem gleichen Wert von $N \cdot Re = \Gamma = 3900$ liegen. Trägt man ferner in einem besonderen Diagramm (Fig. 15) Ψ_{max} als Funktion von $\hat{Q}$ auf, so ergibt sich Verhältnisgleichheit zwischen $(\hat{Q} - 1)$ einerseits und $(\Psi_{max} - 1)$ andererseits. Diese Verhältnisgleichheit, die nach dem Gesagten zunächst für $(\Psi_{max} - 1)$ bzw. für $N \cdot Re = 3900$ gilt, erweist sich nun weiterhin allgemein für beliebige $N \cdot Re$ gültig. Es ist $(\Psi - 1)$ verhältnisgleich mit $(\hat{Q} - 1)$ für $N \cdot Re = \text{konst}$. Die genannten Eigenschaften führen zu einer analytischen Formulierung der Ergebnisse in der Form

$$\Psi - 1 = (\hat{Q} - 1) f(N \cdot Re)$$

bzw.

$$\Psi - 1 = (\Psi_{max} - 1) F(N \cdot Re) ,$$

wobei $F = c \cdot f$ ist. Für die Konstante c ergibt sich aus Fig. 15 der Wert 2,825.

Eine Betrachtung der in Fig. 14 aufgetragenen Versuchsergebnisse zeigt nun weiterhin, daß für $\hat{Q} = \text{const}$ durch die Meßpunkte gelegte Kurven etwa der Kurvenform für eine aperiodische Bewegung entsprechen. Im Zusammenhang hiermit ergab sich als zweckmäßige Gestalt der oben angegebenen Funktion von $N \cdot Re$

$$f = \frac{1}{c} \cdot \sin\left[\frac{\pi}{2} \frac{N \cdot Re}{\Gamma}\right]^H$$

bzw.

$$F = \sin\left[\frac{\pi}{2} \frac{N \cdot Re}{\Gamma}\right]^H .$$

Im ganzen lassen sich also die Versuchsergebnisse durch folgende Gleichung zusammenfassen:

$$\left.\begin{aligned} \Psi - 1 &= \frac{1}{c} (\hat{Q} - 1) \sin\left[\frac{\pi}{2} \frac{N \cdot Re}{\Gamma}\right]^H , \\ \Psi - 1 &= (\Psi_{max} - 1) \sin\left[\frac{\pi}{2} \frac{N \cdot Re}{\Gamma}\right]^H \end{aligned}\right| \quad (4)$$

mit

$$H = \frac{\Gamma - N \cdot Re}{|\Gamma - N \cdot Re|} .$$

Nach dieser Gleichung sind die in Fig. 14 eingetragenen Kurven gezeichnet. Wie man sieht, geben sie den Verlauf der Beobachtungen in genügender Übereinstimmung wieder.

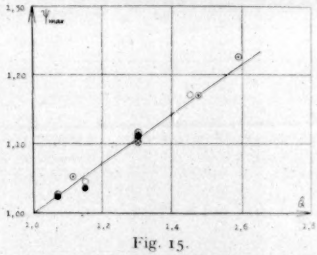


Fig. 15.

● Rohr I Sch A
⊛ Rohr II Sch A
○ Rohr III Sch A
⊛ Rohr III Sch B

Eine mäßige systematische Abweichung der Beobachtungsergebnisse von den Kurven ist für große Amplituden ($\hat{Q} = 1{,}59$) zu bemerken, bei der die Meßergebnisse etwa 2 Proz. über der K[illegible] liegen. Da diese Abweichung gerade die Größe derjenigen besitzt, die durch unrichtige Mittelbildung (vgl. Abschnitt III, 1) bedingt ist, kann man sie vielleicht darauf zurückführen.

V. Einfluß der Pulsation auf den Druckabfall in rauhen Rohren.

Als Rauhigkeitselemente dienten systematisch angeordnete Blenden sowie gesiebte Sandkörner. Die Versuche wurden an einem Messingrohr von 52 mm lichte Weite mit drei verschiedenen Blendenrauhigkeiten (I–III) und einer Sandrauhigkeit (IV) ausgeführt. Die lichte Weite von Röhrchen, die, zwischen den Blenden befindlich, deren Abstand festlegten, betrug immer 50 mm, während die der Blenden je nach der verlangten Rauhigkeitsstärke geändert wurde. Die Untersuchung beschränkte sich auf eine Amplitude mittlerer Größe (Schieberstellung entsprechend $\hat{Q} = 1{,}30$ für glattes Rohr). Die Messungen

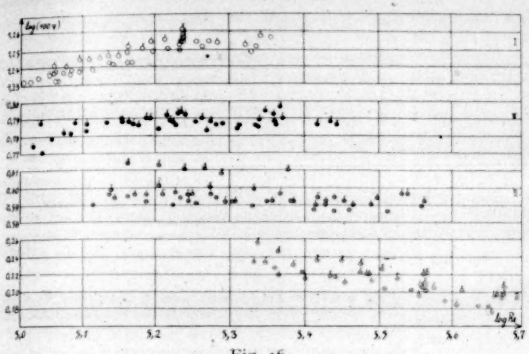


Fig. 16.

Hierbei bedeuten

Signatur ohne Index stationäre Strömung
Signatur mit I pulsierende Strömung mit Frequenzen von 0— 60
Signatur mit ⌈ pulsierende Strömung mit Frequenzen von 60—120
Signatur mit F pulsierende Strömung mit Frequenzen von 120—180

Zu b:

Kurve I—III: regelmäßig angeordnete Blenden als Rauhigkeiten
Kurve IV: Sand als Rauhigkeit
Kurve V stellt die Auswertung der von R. Hermann angegebenen Formel für glattes Rohr und stationäre Strömung dar.

wurden ausgeführt bei Frequenzen zwischen 30 und 185/min und Reynoldsschen Zahlen von 65000—575000. Der Druckabfall wurde teils mit Membran-, teils mit Quecksilbermanometer gemessen. Pulsationsanlauf P, Rauhigkeitsanlauf R, Länge der Meßstrecke M, Rohrdurchmesser d, Blendenabstand L, Differenz K von Röhrchen- und Blendenradius, Dicke D der Blenden sowie die Korngröße k des Sandes wird in der folgenden Tabelle für die vier rauhen Rohre wiedergegeben (Längenangaben in mm).

	P	R	M	d	L	K	D	k
I	$76{,}3d$	$27{,}6d$	$9{,}15d$	49,764	65,3	2,5	2,5	—
II	76,0	27,7	8,91	49,988	63,55	0,5	0,75	—
III	76,0	26,1	11,91	49,988	45,75	0,1	0,75	—
IV	78,0	26,7	12,22	48,672	—	—	—	1,5

Die zunächst bei stationärer Strömung ausgeführten Messungen ergaben quadratisches Verhalten des Widerstandes bis auf Rauhigkeit III, deren Widerstandsbeiwert von der Reynoldsschen Zahl abhängig war. Die relative Widerstandserhöhung durch Pulsation war, wie aus Fig. 16 ersichtlich, außerordentlich gering. Innerhalb dieser geringen Erhöhung war noch eine schwache Abhängigkeit von der Frequenz gegeben, und zwar wurde die maximale Änderung bei den höchsten Frequenzen beobachtet. Sie betrug bei Rauhigkeit I 2 Proz., bei II 4,7 Proz., bei III 6 Proz. und bei IV 2,8 Proz. In Fig. 16 sind die bei stationärer Strömung (Frequenz $n = 0$) erhaltenen Meßpunkte durch Signaturen ohne Index wiedergegeben. Die für die Frequenzen zwischen 30 und 185/min gewonnenen Ergebnisse sind durch indexbehaftete Signaturen gekennzeichnet, und zwar bezieht sich Signatur mit | auf Frequenzen zwischen 30 und 60, mit ⌈ auf Frequenzen zwischen 60 und 120 und mit F auf Frequenzen zwischen 120 und 185.

Der relative Widerstandsbeiwert Ψ ist also nach obigem nur wenig von 1 verschieden, und zwar um so weniger, je größer die absoluten ψ-Werte sind. Andererseits ist die jeweils maximale Differenz $\Delta\psi = \psi_{puls} - \psi_{stat}$ für alle Rauhigkeiten unter Einbeziehung des glatten Rohres etwa von derselben Größenordnung. Man kann also näherungsweise sagen, daß infolge von Pulsationen dem stationären Widerstandsbeiwert sich ein von der Rauhigkeit unabhängiger Betrag additiv überlagert.

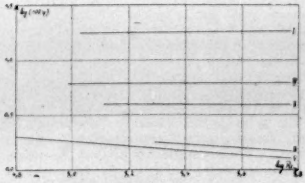


Fig. 16b.

VI. Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Versuche zum Widerstand glatter und rauher Rohre sowie zur Durchflußzahl von Normdüsen bei pulsierender Strömung. Die pulsierende Strömung, deren Geschwindigkeit, Frequenz und Amplitude in weiten Grenzen verändert werden kann, wurde durch periodisches teilweises Schließen und Öffnen eines in die Rohrleitung eingebauten Schnellschlußschiebers erzeugt.

Die Messungen wurden ausgeführt mit Wasserströmungen im turbulenten Gebiet an zwei Düsen vom Öffnungsverhältnis $m = 0{,}25$ und 0,50, drei glatten, gezogenen Rohren verschiedenen Durchmessers und Materials und vier

rauhen Rohren, wobei die Rauhigkeit teils durch Stauränder, teils durch Sandkörner hergestellt wurde.

Bei Düsen und rauhen Rohren ergaben sich für mäßige Amplituden (entsprechend periodischen Geschwindigkeitsschwankungen von etwa 15 Proz.) nur geringe prozentuale Abweichungen von den bei stationärer Strömung gültigen α- bzw. ψ-Werten. Dagegen zeigt der Widerstandsbeiwert glatter Rohre eine starke Amplituden- und Frequenzabhängigkeit.

Der relative Widerstandsbeiwert

$$\Psi = \frac{\psi_{\text{pulsierend}}}{\psi_{\text{stationär}}}$$

ist nach dem Ähnlichkeitsgesetz bei gegebener Schwingungsform eine Funktion der drei Größen $\bar{Q}$ (dimensionslose Amplitude), N (dimensionslose Frequenz) und Re. Die Versuche ließen erkennen, daß sich diese Abhängigkeit auf die von $\bar{Q}$ und $N \cdot Re$ zurückführen läßt. Für sie gelang es, eine einfache Interpolationsformel aufzustellen.

Literaturverzeichnis.

1) L. Schiller, Rohrwiderstand bei hohen Reynoldsschen Zahlen. Aachener Vorträge. Springer, Berlin 1930, S. 63; oder R. Hermann, Experimentelle Untersuchung zum Widerstandsgesetz des Kreisrohres bei hohen Reynoldsschen Zahlen und bei großen Anlauflängen. Leipziger Dissertation 1929; oder R. Hermann und Th. Burbach, Strömungswiderstand und Wärmeübergang in Rohren. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1930.
2) J. Nikuradse, Über turbulente Wasserströmungen in geraden Rohren bei sehr großen Reynoldsschen Zahlen. Vortr. a. d. Geb. Aerodyn. u. verw. Geb. (Aachen 1929). Berlin 1930, S. 67, oder J. Nikuradse, Widerstandsgesetz und Geschwindigkeitsverteilung von turbulenten Wasserströmungen in glatten und rauhen Rohren. Verh. d. III. Internat. Kongr. f. techn. Mechanik (Stockholm 1930). Stockholm 1931, I. Bd., S. 239; oder J. Nikuradse, Gesetzmäßigkeiten der turbulenten Strömung in glatten Rohren. VDI-Forsch.-Heft 356, 1932.
3) J. Nikuradse, Strömungsgesetze in rauhen Rohren. VDI-Forsch.-Heft 361, 1933.
4) Regeln für die Durchflußmessung mit genormten Düsen und Blenden. VDI-Verlag. 4. Aufl. 1937.
5) R. Witte, Dynamische Verfahren zur Mengen- und Mengenstrommessung. In: Eucken-Jakob, Der Chemie-Ingenieur. Bd. II, 2. Teil. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1933, S. 240.
6) G. Sauer, Staudruckmessung bei pulsierenden Stoffströmen. H. 4 von: Litinsky, Messen und Prüfen, Leipzig 1930.
7) G. Kiel, Der Einfluß von Schwingungen des Staurohres oder von Geschwindigkeitsschwankungen auf die Staudruckanzeige. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **15**. VDI-Verlag, Berlin 1935.
8) G. Ruppel, Messung des Wirkdruckes bei der Durchflußmessung. Arch. f. techn. Mess. Bd. V 1244. Juni 1933.
9) O. Lutz, Gasmengenmessung bei Kolbenmaschinen. Ing.-Arch. S. 138, 1932.
10) M. Lang, Das Staudruckmeßverfahren bei periodisch verteilter Flüssigkeitsströmung. Die Meßtechnik, H. 9, 1936.
11) S. Kreuzer, Statische und dynamische Untersuchung von Mündungsdampfmengenmessern. VDI-Forsch.-Heft 297, 1928.
12) Prandtl-Tietjens, Hydro- und Aeromechanik. Springer, Berlin 1929, Bd. II, S. 51.
13) E. Estel, Experimentelle Untersuchung des Einflusses von Pulsationen auf den Strömungswiderstand von Kreisrohren und die Durchflußzahl von Normdüsen. Leipziger Dissertation 1936.
14) Fr. Kretzschmer und G. Wälzholz, Versuche über die Einbaufehler der Normblenden. Forsch. A. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. **5**, 25, 1935.

(Eingegangen 22. Juli 1937.)

Beiträge zur Metalltheorie nach der Thomas-Fermischen Methode.

Von B. Mrowka und A. Recknagel.

§ 1. Allgemeine Züge der Theorie und das begrenzte Metall.

Wie Sommerfeld gezeigt hat, ist es möglich, eine Reihe der wichtigsten Metalleigenschaften bereits aus sehr einfachen Modellvorstellungen und ohne direkte Heranziehung der Wellenmechanik theoretisch zu verstehen. Die Grundannahmen dieser halbklassischen Metalltheorie sind folgende: Erstens die Existenz von Leitungselektronen, die sich über beliebig große Strecken durch das Metall bewegen können. Warum diese sich so verhalten und nicht wie in Atomen sich dauernd in einem kleinen Raumgebiet aufhalten, ist allerdings im Rahmen der einfachen Theorie nicht einzusehen und kann erst durch die Wellenmechanik erklärt werden. Neben ihnen existieren im Metall unbewegliche positiv geladene Ionen. Die zweite Annahme ist die, daß für die Leitungselektronen die klassische Physik gilt. Bis hierher ist man noch nicht vom Drude-Lorentzschen Modell abgewichen. Die einzige darüber hinausgehende Annahme ist die Erfüllung des Pauliprinzips in der Form, daß höchstens zwei Elektronen im gleichen Zustand sein dürfen bzw., da es sich um sehr viele Elektronen handelt, daß die Fermistatistik anzuwenden ist.

Diese in ihren Grundvorstellungen sehr einfache Theorie vermochte aber zunächst in der Art, wie sie gehandhabt wurde, über zwei wesentliche Punkte keine Auskunft zu geben, nämlich einmal über die Anzahl Leitungselektronen, und

zweitens über die Größe des Potentialsprungs an der Metalloberfläche und die Austrittsarbeit. Diese Werte gingen vielmehr als gegebene Parameter in die Theorie ein, die für die verschiedenen Metalle charakteristisch sind. Erst wenn man in der Sommerfeldschen Theorie die Begrenzung des Metalls durch das Vakuum und die elektrische Wechselwirkung der Elektronen untereinander und mit den Ionen berücksichtigt, gelingt es, und zwar ohne neue Annahmen über den Mechanismus, diese Parameter auszurechnen. Auf diese Weise ergibt sich dann ein in sich geschlossenes, äußerst einfaches Bild der Metalle, sofern es sich nicht um kompliziertere Effekte handelt.

Außer den beiden hierfür maßgebenden Verfeinerungen, die hier dargestellt werden sollen, gibt es eine Reihe anderer[1]), die die Metalltheorie in einigen Richtungen vervollkommnet haben. Wir gehen auf diese nicht näher ein, da es uns nur darauf ankommt, uns mit den Erweiterungen des Sommerfeldschen Modells zu beschäftigen, die zur inneren Geschlossenheit des Bildes wesentlich sind. Zunächst sollen die elektrostatischen Kraftwirkungen berücksichtigt werden. Dabei wird man an Stelle der großen Zahl punktförmiger Elektronen ihre mittlere Dichte einführen. Zusammen mit der Fermistatistik kommt man so zur Thomas-Fermi-Methode. Auf diese Weise hat Frenkel[1]) das Sommerfeldsche Kastenmodell erstmalig verbessert. Dabei hat er der Einfachheit halber die Metallionen als verschmiert angenommen, so daß sie eine räumlich konstante positive Elektrizitätsdichte darstellen. Die Leitungselektronen sollen sich dann gemäß der Fermistatistik verteilen.

Bei einem unendlich ausgedehnten Metall kommt dies auf das Sommerfeldsche Bild der freien Elektronen heraus. Im begrenzten Metall dagegen, etwa wenn es sich um einen metallischen Halbraum handelt, ergibt sich eine Erweiterung des Kastenmodells; man kann nämlich den Potentialverlauf berechnen.

Wenn wir auf dieses Problem noch einmal kurz eingehen, so geschieht es deshalb, weil wir später einige Resultate benutzen müssen.

Die Oberfläche des Metalls sei die Ebene $x = 0$. Dann ist für $x < 0$ eine konstante positive Dichte ϱ_+ vorhanden, während $\varrho_+ = 0$ für $x > 0$ sein soll (Vakuum).

Das Potential V wird dann nicht mehr räumlich konstant sein, sondern sich aus der Poissonschen Gleichung $\Delta V = -4\pi\varrho$ berechnen.

Führt man die neuen Variabeln (V und x in geeigneten Einheiten)

$$y = \frac{V}{V^*}\,; \quad \xi = \frac{x}{x^*}\,, \tag{1}$$

ein mit

$$\left.\begin{aligned} V^* &= 2\pi^2\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\left(\frac{\varrho_+}{\varrho_0}\right)^{2/3}\frac{\varepsilon}{a_0} \\ x^* &= \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\left(\frac{\varrho_0}{\varrho_+}\right)^{1/6} a_0\,, \end{aligned}\right| \tag{2}$$

wo ε der Absolutwert der elektrostatisch gemessenen Elementarladung, a_0 der 1. Bohrsche Radius, $\varrho_0 = \frac{\varepsilon}{a_0^3}$ die atomare elektrische Dichteeinheit ist, so ergibt sich für $\xi > 0$:

$$y = \frac{1}{\left[\left(\frac{5}{3}\right)^{1/4} + \frac{\xi}{2\sqrt{5}}\right]^4}\,,$$

für $\xi < 0$:

$$-\int_{y_0}^{y} \frac{dy}{\sqrt{\frac{4}{5}y^{3/2} - 2y + \frac{6}{5}}} = \xi\,. \tag{3}$$

Der Potentialverlauf sowie die Dichte werden durch Tabelle I und Fig. 1 gegeben.

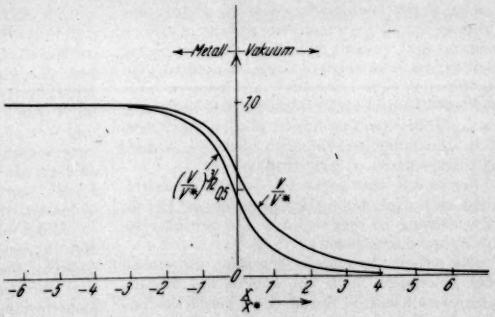


Fig. 1. Verlauf des Potentials $\frac{V}{V^*}$ (obere Kurve) und der Dichte der Leitungselektronen $\left(\frac{V}{V^*}\right)^{3/2}$ (untere Kurve) in der Nähe der Metalloberfläche.

[1]) J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **51**, 232, 1928; J. C. Slater und H. M. Krutter, Phys. Rev. **47**, 559, 1935; J. Lennard-Jones und H. Woods, Proc. Roy. Soc. **120**, 727, 1928.

[2]) A. a. O.

Tabelle I.

ξ	y	$y^{3/2}$
$-\infty$	1,0000	1,0000
-5	0,9991	0,9987
-4	0,9970	0,9956
-3	0,9899	0,9848
$-1,7247$	0,9500	0,9259
$-1,1539$	0,9000	0,8538
$-0,8192$	0,8500	0,7837
$-0,5807$	0,8000	0,7156
$-0,3949$	0,7500	0,6495
$-0,2424$	0,7000	0,5857
$-0,1128$	0,6500	0,5240
0,0000	0,6000	0,4648
0,1	0,55504	0,4135
0,25	0,49513	0,3484
0,5	0,41214	0,2647
1,0	0,29247	0,1582
2,0	0,15908	0,06345
3,0	0,09379	0,02872
4,0	0,05881	0,01426
7,0	0,01878	0,002633
10,0	0,007732	0,000680
20,0	0,001011	0,000032

In den reduzierten Einheiten ist der Potentialverlauf für alle Metalle gleich. Die Metalle unterscheiden sich also nur dadurch, daß die reduzierten Einheiten im absoluten Maß je nach der Dichte ϱ_+ verschiedene Werte haben. So sind z. B. für die Alkalien, wenn man ein Leitungselektron pro Atom annimmt, x^* in Å und V^* in Volt (Potentialdifferenz zwischen Innen- und Außenraum) durch Tabelle II gegeben.

Tabelle II.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*
x^*	0,75	0,77	0,89	0,90	0,92 Å
V^*	4,72	4,15	2,44	2,33	2,11 Volt

Die Potentialdifferenz zwischen Metall und Vakuum hat also schon die richtige Größenordnung und verläuft innerhalb der Alkalireihe auch im zu erwartenden Sinne. Trotzdem geht das Frenkelsche Resultat nur insofern über das von Sommerfeld hinaus, daß man eine Aussage über den Potentialverlauf an der Oberfläche gewonnen hat. Dagegen bleibt die Anzahl Leitungselektronen unbestimmt.

Ferner hat man geglaubt, daß die Austrittsarbeit sich nach der soeben berechneten Potentialverteilung zu Null ergibt[1]). Die Schlußweise war dabei die folgende:

Die Arbeit, die man leisten muß, um ein an einer beliebigen Stelle im Innern des Metalls ruhendes Elektron durch die Oberfläche hindurch ins Vakuum zu bringen, und zwar in sehr große Entfernung von der Oberfläche, wo das Potential Null ist, ist εV, unter V das Potential an der betreffenden Stelle im Innern des Metalls verstanden. Will man aber, was dem wirklichen experimentellen Vorgang besser entspricht, unter Austrittsarbeit die Energie verstehen, die man aufbringen muß, um das schnellste Elektron der betrachteten Stelle ins Vakuum zu bringen, und zwar derart, daß es im Vakuum zur Ruhe kommt, so ist diese Arbeit um die kinetische Energie $T_{\max}$ geringer, die jenes schnellste Elektron bereits anfänglich besessen hat. Da aber nach der Fermischen Statistik für jede Stelle im Metall

$$T_{\max} = \varepsilon V$$

gilt, so wird diese Arbeit gerade Null.

Ganz analog hat man übrigens geschlossen, daß auch die Ionisierungsarbeit eines Atoms nach Thomas-Fermi Null ist.

Der Fehler in diesen Überlegungen ist der, daß das in obiger Art berechnete V einen Mittelwert des Potentials an einem beliebigen Ort bedeutet, gleichgültig, ob sich an diesem Ort ein Elektron befindet oder nicht. Das liegt daran, daß man die Ladungsverteilung überall als kontinuierlich angesehen hat. Was man aber kennen muß, um die Austrittsarbeit zu berechnen, ist das Potential am Orte eines Elektrons, und zwar, wie wir im § 3 noch genauer sehen werden, wenn an diesem Orte nicht gerade die wirkliche Elementarladung ε, sondern eine beliebige Ladung q sich befindet.

Die erwähnten beiden Potentiale unterscheiden sich in der Theorie der Metallelektronen ganz analog, wie die mittlere Feldstärke und die mittlere erregende Kraft nach Lorentz, wenn es sich um das Verhalten von Dipolen handelt.

§ 2. Die Anzahl Leitungselektronen.

Zur Anzahl Leitungselektronen kommen wir durch die Berechnung der Elektronenverteilung im Metall. Dazu müßte man, streng genommen, von der richtigen Anordnung der Ionen im Kristallgitter ausgehen. Das wollen wir jedoch nicht tun, sondern wir wollen nach Slater und Krutter eine Elementarzelle des Gitters als ausgezeichnet herausgreifen, die wir als Kugel anstatt als Würfel annehmen. Dabei soll die Kugel vom Radius r_0 das gleiche bekannte Volumen wie der Elementarwürfel haben.

Außerhalb dieser Kugel betrachten wir die Metallionen[1]) zu gleichförmig verteilter ortsfester positiver Raumdichte ϱ_+ verschmiert. Außerdem sind dort noch die Leitungselektronen, die sich nicht fest bei ihren Ionen befinden und auf die wir die Fermische Statistik anwenden wollen.

1) Vgl. H. Bethe, Handbuch der Physik von Geiger-Scheel Bd. XXIV2, S. 424, 1933.

1) Das sind nach heutiger Auffassung die Atomkerne zusammen mit ihren inneren Elektronenschalen.

Im Innern der ausgezeichneten Elementarzelle wollen und müssen wir sorgfältiger sein. In ihrer Mitte nehmen wir den positiven Atomkern als Punktladung an, d. h. in dieser Zelle ist die positive Raumdichte $\varrho_+ = 0$ zu setzen. Die zum Ion gehörigen Elektronen – wie viele das sind, ist zunächst unbekannt – ordnen sich räumlich derart an, wie sich das nach der Thomas-Fermischen Theorie berechnen würde, d. h. ähnlich wie in einem einzigen, frei im Raum befindlichen Ion. In dem Potentialfeld dieses Ions wäre dann die Verteilung der Leitungselektronen wiederum nach Thomas-Fermi zu berechnen. Anstatt so die Elektronenverteilung in der Elementarzelle in zwei Schritten zu ermitteln, ist es konsequent, auf alle Elektronen der Zelle gemeinsam und gleichzeitig die Thomas-Fermische Methode anzuwenden. Dadurch berücksichtigt man noch die Wechselwirkung zwischen allen Elektronen, die auf einen Kern fallen. Allerdings geht dabei der Begriff des Ions innerhalb dieser Zelle verloren, da man ja nicht zwischen den in ihr befindlichen Elektronen unterscheidet.

Es gelten dann folgende Differentialgleichungen:

für $r < r_0$:

$$\Delta V_i = 4\pi\varepsilon\beta V_i^{3/2} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{8\pi}{3h^3}(2m\varepsilon)^{3/2}, \tag{4}$$

für $r > r_0$:

$$\Delta V_a = 4\pi\varepsilon\beta V_a^{3/2} - 4\pi\varrho_+ . \tag{5}$$

Ferner bestehen die folgenden Randbedingungen:

1. $$\lim_{r\to 0} V_i(r) = \frac{Z\varepsilon}{r} . \tag{6}$$

2. als Bedingung der Neutralität in der Elementarzelle für $r = r_0$:

$$\frac{\partial V_i}{\partial r} = 0 . \tag{7}$$

3. Stetigkeit des Potentials und seiner Ableitung beim Übergang von der Elementarzelle zum Außenraum, d. h. für $r = r_0$:

$$V_i = V_a ; \qquad \frac{\partial V_i}{\partial r} = \frac{\partial V_a}{\partial r} . \tag{8}$$

Durch die Substitutionen

$$\left.\begin{aligned} \lambda r V = y \ ; \quad \mu r = x \\ \text{mit} \\ \lambda = \frac{1}{Z\varepsilon} \ ; \quad \mu = (Z\varepsilon)^{1/3}(4\pi\varepsilon\beta)^{2/3} \end{aligned}\right| \tag{9}$$

wird für $x < x_0$:

$$\frac{d^2 y_i}{dx^2} = \frac{y_i^{3/2}}{\sqrt{x}} , \tag{10}$$

ferner für $x = 0$:

$$y_i = 1 \tag{11}$$

und aus Gleichung (7) für $x = x_0$:

$$\frac{dy_i}{dx} = \frac{y_i}{x} , \tag{12}$$

wo $x_0 = \mu r_0$ ist.

Im Außenraum, d. h. für $x > x_0$ gilt:

$$\frac{d^2 y_a}{dx^2} = \frac{y_a^{3/2}}{\sqrt{x}} - \frac{4\pi\varrho_+}{(4\pi\varepsilon^2 Z\beta)^2}\, x . \tag{13}$$

Durch die Gleichungen (10), (11) und (12) ist y_i bereits bestimmt. Die unendlich vielen verschiedenen Lösungen unterscheiden sich durch die Werte x_0, für die sie gelten. Zu den Lösungen gehört auch die bekannte, von Fermi berechnete, fürs Atom gültige Funktion, und zwar für den speziellen Wert $x_0 = \infty$.

An und für sich könnte man die Integration von Gleichung (10) numerisch etwa so durchführen, daß man bei $x = 0$ von dem Werte $y_i = 1$ [siehe Gleichung (11)] und irgendeiner Kurvenneigung[1]) ausgeht und so lange weiterrechnet, bis die Kurve durch ein Minimum gegangen ist und wieder steigt, so daß man vom Koordinatenursprung aus eine Tangente an die Kurve legen kann. Der Berührungspunkt dieser Tangente hat die Abszisse x_0, denn man sieht geometrisch sofort ein, daß für ihn Gleichung (12) gilt. Ändert man die Anfangsneigung, erhält man eine andere Kurve, die zu einem anderen x_0 gehört. Nun zeigt sich aber, daß die zu großen x_0-Werten gehörigen Kurven, die man unter anderen auch kennen muß, alle fast die gleiche Anfangsneigung haben wie die Fermische Kurve. Man muß daher die Lösungen für kleine x unverhältnismäßig genau berechnen, wenn sie bei größeren x auch nur einigermaßen richtig sein sollen.

Um diese Rechnungen trotz dieser Schwierigkeit durchzuführen, kann man den Ansatz machen:

$$y_i = y_0 + \Delta ,$$

wo y_0 die gutbekannte Fermische Lösung ist[2]). Dann genügt Δ der Differentialgleichung

$$\Delta'' = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{y_0}{x}}\,\Delta\left|1 + \frac{\Delta}{4y_0}\right| \tag{14}$$

und den Anfangsbedingungen für $x = 0$:

$$\Delta = y_i - y_0 = 0 ,$$
$$\Delta' = y_i' - y_0' = \varkappa ,$$

wo $\varkappa$ jedenfalls eine kleine Zahl ist.

---

1) Dabei muß $\frac{dy}{dx} < 0$ sein.

2) V. Bush und S. H. Caldwell, Phys. Rev. **38**, 1898, 1931.

Für kleine x (d. h. $\frac{\Delta}{y_0} \ll 1$) darf man anstatt Gleichung (14) die lineare Gleichung

$$\Delta'' = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{y_0}{x}}\,\Delta \qquad (15)$$

benutzen. Integriert man diese Gleichung mit den Randbedingungen für $x = 0$:

$$\Delta = 0\,; \qquad \Delta' = 1\,, \qquad (16)$$

so erhält man durch Multiplikation mit $\varkappa$ im Gebiet kleiner x wegen der Linearität der Gleichungen alle Lösungen, die man braucht.

Für kleinste x kann man eine Reihenentwicklung $\Delta = x + \frac{2}{5}x^{5/2} + \cdots$ aufstellen. Diese ist bis etwa $x = 0{,}5$ verwendbar. Bis $x = 10$ genügt wegen der praktisch nur in Frage kommenden, äußerst kleinen $\varkappa$ immer noch die lineare Gleichung (15), aber man muß in diesem Gebiet die nicht mehr genügend konvergente Reihenentwicklung durch numerische Integration fortsetzen.

Wir erhalten bis $x = 10$ Tabelle III.

Tabelle III.

x	Δ	Δ'	x	Δ	Δ'	x	Δ	Δ'
0	0	1	3,0	8,80	6,14	7,0	70,1	28,1
0,5	0,565	1,318	3,5	12,27	7,80	7,5	85,2	32,6
1,0	1,355	1,889	4,0	16,62	9,69	8,0	102,8	37,6
1,5	2,48	2,65	4,5	22,00	11,88	8,5	122,9	43,0
2,0	4,00	3,59	5,0	28,56	14,4	9,0	145,9	49,0
2,5	6,08	4,75	5,5	36,5	17,3	9,5	172	55,6
			6,0	45,9	20,5	10,0	201	62,7
			6,5	57,0	24,1			

Erst für $x = 10$ muß man dann mittels der strengen Gleichung (10) numerisch weiter integrieren. So erhält man den am Rande der Elementarzelle gültigen Wert y_0 als Funktion von x_0 (siehe Fig. 2). Die Werte schließen sich glatt an die von Slater und Krutter für kleinere x_0 angegebenen Werte an[1]).

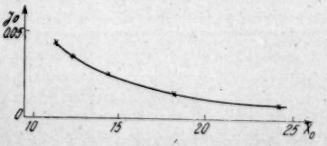


Fig. 2. Wert der Fermifunktion auf dem Rand der Elementarzelle in Abhängigkeit vom Zellenradius.

1) Trägt man dagegen y_0 als Funktion von $\varkappa$ auf, so wird der Anschluß nicht so gut. Das dürfte wohl an der Empfindlichkeit dieser Auftragung gegenüber der Wahl der Ausgangsfunktion y_0 liegen. Was wir brauchen, ist aber y_0 als Funktion von x_0, und das ist, wie gesagt, genau genug bestimmbar.

Damit ist y_i gefunden. Setzt man $y_a = \gamma x$, so genügt das mit geeignetem γ der im Außenraum geltenden Differentialgleichung (13). Das bedeutet aber nach Gleichung (9), daß für $r > r_0$ $V_a = \text{const}$ ist, und wegen der Stetigkeitsbedingungen ist dieser konstante Wert derselbe, den V_i für $r = r_0$ annimmt.

Aus diesem konstanten Potential V_a berechnet sich die Raumdichte der verschmierten positiven Ionenladung [die rechte Seite von Gleichung (5) muß Null sein] und wegen der Neutralitätsbedingung die Anzahl Leitungselektronen pro Volumeinheit

$$n = \beta V_a^{3/2} \qquad (17)$$

und damit auch die Anzahl N der Leitungselektronen pro Atom: $N = \frac{Z}{3}(x_0 y_0)^{3/2}$.

Es muß noch eine Bemerkung angefügt werden. Im Außenraum ist $\beta V_a^{3/2}$ selbstverständlich dem angenommenen Mechanismus gemäß die Dichte der Leitungselektronen; im Innenraum, wo wir bei der Berechnung von V_i nicht zwischen Leitungselektronen und Rumpfelektronen der Ionen unterschieden haben, ist $\beta V_i^{3/2}$ eigentlich zunächst die Dichte der Gesamtelektronenzahl. Ist aber die Ausdehnung des Ions klein, so daß man die Bezirke des Ions und der Leitungselektronen klar trennen kann, so bedeutet die Stetigkeit von V gleichzeitig die der Dichte der Leitungselektronen, was man eigentlich auch erwarten sollte, d. h. unsere Theorie wird dann verständige Resultate geben, wenn es sich um kleine Ionen handelt wie bei den Alkalien. In der Tat ergibt sich für diese:

Tabelle IV.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*
N	1,0	1,5	1,3	1,5	1,6

Nach dem Aufbau dieser Atome sollte man $N = 1$ erwarten, d. h. man kommt diesem erwarteten Wert ziemlich nahe.

Daß für *Cu* und *Au* $N = 3{,}9$ bzw. $5{,}6$ herauskommt, d. h. viel zu große Zahlen, liegt wohl an der zu großen Ausdehnung dieser Atome im Vergleich mit der Gitterkonstante ihrer Kristalle.

Daß ferner ein Isolator wie Kohlenstoff $N = 2{,}3$ ergibt, während Null herauskommen sollte, ist nicht erstaunlich. Auf Nichtleiter ist eben diese primitive Theorie von vornherein nicht anwendbar. Ob der Kristall eines Elements Leiter oder Isolator ist, muß im Rahmen unserer Behandlungsweise als Erfahrungstatsache einfach hingenommen werden; nach der

Wellentheorie, die wir in dieser Arbeit bewußt ausschalten, würde sich über diese Frage allerdings eine Entscheidung treffen lassen.

§ 3. Berechnung der Austrittsarbeit.

Im Rahmen der halbklassischen Metalltheorie ist die Austrittsarbeit von Bartelink[1]) nach einer Anregung von Scherzer berechnet worden. Wir gehen hier ausführlich darauf ein, weil erstens die zahlenmäßige Auswertung bei Bartelink ungenügend ist und einer Verbesserung bedarf, und zweitens, um auf den Zusammenhang mit den anderen Erweiterungen der Sommerfeldschen Metalltheorie deutlicher hinweisen zu können.

Bartelink berechnet zunächst die wahre Austrittsarbeit A, die nötig ist, um ein ruhendes Elektron aus dem Metall ins Vakuum zu bringen. Die effektive Austrittsarbeit w, die erforderlich ist, um das Elektron größter kinetischer Energie T_{max} aus dem Metall zu entfernen, ist um diese maximale kinetische Energie kleiner:

$$w = A - 2\pi^2 \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{n}{n_0}\right)^{2/3} \frac{\varepsilon^2}{a_0}, \qquad (18)$$

n ist hier die Anzahl Leitungselektronen in der Volumeinheit und $n_0 = \frac{1}{a_0^3}$.

Zur Berechnung von A denkt sich Bartelink ein ruhendes Elektron im Metall in unendlich kleinen Stücken $+dq$ allmählich abgebaut. Die einzelnen Stücke werden ins Vakuum gebracht und dort wieder zu einem Elektron aufgebaut. Die Metallionen werden dabei, wie bei Frenkel, durch eine räumlich konstante positive Dichte ϱ_+ ersetzt.

Beim Fortschaffen der Ladungselemente von dem noch im Metall bleibenden Rest gewinnt man unter anderem Energie durch die Coulombschen Abstoßungskräfte, die zwischen dem herauszuschaffenden Ladungselement dq und der an der Stelle des Aufelektrons noch verbliebenen Ladung $-(q+dq)$ wirken. Diese wird aber wieder verbraucht, wenn man das Elektron im Vakuum aus diesen Elementen wieder aufbaut. Deshalb schreiben wir diesen Anteil der Energie einfachheitshalber im folgenden nicht mit.

Das Herausbringen der Elemente dq erfolgt in zwei Schritten: zuerst wird jedes dieser Elemente weit von dem Ort des ausgezeichneten Elektrons an eine Stelle im Metallinnern und dann von dort durch die Oberfläche ins Vakuum gebracht.

Beim ersten Schritt, der ganz im Metallinnern und weit von der Oberfläche entfernt verläuft, kann man so rechnen, als ob der unendliche Raum von Metall erfüllt wäre. Liegt das Aufelektron bzw. wenn von diesem schon ein Teil der Ladung entfernt ist, die Ladung $-q$ im Nullpunkt eines Polarkoordinatensystems, so ist die Arbeit, die zur Entfernung der negativen Menge $+dq$ nötig ist:

$$dA_1 = dq\,[V(\infty) - V(0)]. \qquad (19)$$

$V(\infty)$ ist dabei das Potential weit im Innern des Metalls, wie es in § 1 nach Frenkel berechnet worden ist. Somit ist noch $V(0)$ zu ermitteln. Da nach der Fermischen Statistik für die Dichte der Elektronen Gleichung (17) gilt, so können in Räumen negativen Potentials überhaupt keine Elektronen vorhanden sein. Ein solcher Raum aber bildet sich wegen des hohen negativen Potentials (Abstoßungskräfte) in der Nähe des ausgezeichneten Elektrons, und zwar innerhalb einer Kugel vom Radius r_0, der dadurch gegeben ist, daß für $r = r_0$

$$V = 0 \qquad (20)$$

ist. Für $r \leqq r_0$ gilt

$$\Delta V = -4\pi\varrho_+ \qquad (21)$$

mit der Randbedingung

$$\lim_{r\to 0} V = -\frac{q}{r}. \qquad (22)$$

Für $r > r_0$ gilt dagegen

$$\Delta V = 4\pi\varepsilon\beta V^{3/2} - 4\pi\varrho_+. \qquad (23)$$

Außer der Stetigkeit von V und $\frac{\partial V}{\partial r}$ für $r = r_0$ ist noch folgende Randbedingung für $r \to \infty$ zu erfüllen: Dort muß V einen räumlich konstanten Wert haben, und zwar ist dieser konstante Wert der, den wir in (19) $V(\infty)$ genannt haben. $V(0)$ ist demnach das Potential am Orte einer im Innern des Metalls befindlichen Elektrizitätsmenge $-q$ nach Abzug des Selbstpotentials $-\frac{q}{r}$; dagegen ist $V(\infty)$ das mittlere Potential an einem beliebigen Ort weit im Innern des Metalls. Dieser konstante Wert ändert sich auch nicht durch das Hinschaffen eines dq, weil um ein solches Ladungselement sich keine merkliche elektronenfreie Kugel bildet.

Durch die Substitutionen[1])

$$\lambda r V = y; \qquad \mu r = x$$

mit

$$\lambda = \frac{4\pi\varepsilon\beta}{(4\pi\varrho_+)^{1/2}}; \qquad \mu = (4\pi\varepsilon\beta)^{1/3}(4\pi\varrho_+)^{1/6} \qquad (24)$$

gehen die Gleichungen (20) bis (23) in folgende über: Für $x < x_0$:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -x; \qquad (21')$$

[1]) E. H. B. Bartelink, Physica **3**, 193, 1936. Vgl. aber auch die Anregung von H. Bethe im Handbuch der Physik von Geiger-Scheel, Bd. XXIV/2, S. 417, 1933.

[1]) Formal sind diese Substitutionen ganz dieselben wie in § 2, Gleichung (15); nur die Bedeutungen von λ und μ sind andere.

für $x > x_0$:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -x + \frac{y^{3/2}}{\sqrt{x}}\,; \tag{23'}$$

für $x = 0$:

$$y = -\lambda q\,; \tag{22'}$$

für $x = x_0$:

$$y = 0\,. \tag{20'}$$

Aus der Neutralitätsbedingung sowie Stetigkeit von y und $\frac{dy}{dx}$ folgt schließlich aus (23') für $x \to \infty$:

$$y = x\,. \tag{25}$$

Aus (21') folgt für $x \leqq x_0$:

$$y = \frac{x}{6}(x_0^2 - x^2) - q\lambda\left(1 - \frac{x}{x_0}\right). \tag{26}$$

Geht man mittels (24) auf V zurück, so wird aus (26)

$$V_{(0)} = \frac{\mu q}{x_0} + \frac{\mu}{\lambda}\frac{x_0^2}{6} - \lim_{r\to 0}\frac{q}{r} \tag{27}$$

und aus (25)

$$V_{(\infty)} = \frac{\mu}{\lambda}\,. \tag{28}$$

Das Glied $\lim \frac{q}{r}$ in (27) soll, wie oben gesagt, nicht weiter mitgeschrieben werden, da es sich bei der Berechnung von A gegen ein entsprechendes anderes heraushebt.

Aus (26) folgt noch

$$\frac{q\lambda}{x_0} = y'(x_0) + \frac{x_0^2}{3}\,. \tag{29}$$

Setzt man das in (27) und (19) ein, so erhält man mit Beachtung von (28):

$$dA_1 = dq\,\frac{\mu}{\lambda}\left[1 - y'(x_0) - \frac{x_0^2}{2}\right]. \tag{30}$$

Jetzt muß noch die Arbeit dA_2 beim zweiten Schritt, bei dem die dq tief aus dem Metallinnern ins Vakuum gebracht werden, berechnet werden. Hier kann man das Metall so behandeln, als ob es den Halbraum erfüllen würde, d. h. nach Frenkel (§ 1). Die Arbeit zur Entfernung eines $-dq$ ist dann in der Bezeichnungsweise des § 1

$$dA_2 = dq\,[V(+\infty) - V(-\infty)]\,.$$

Nun ist $V(+\infty) = 0$; $V(-\infty) = V^*$ und das ist nach Gleichung (28) gleich $\frac{\mu}{\lambda}$, also

$$dA_2 = -\frac{\mu}{\lambda}\,dq\,, \tag{31}$$

so daß

$$dA = dA_1 + dA_2 = -\frac{\mu}{\lambda}\left(y'(x_0) + \frac{x_0^2}{2}\right)dq\,.$$

Die Gesamtarbeit zum Entfernen des Elektrons aus dem Metall folgt durch Integration von der anfänglichen Punktladung $-q = -\varepsilon$ bis $q = 0$:

$$A = -\frac{\mu}{\lambda}\int_{\varepsilon}^{0}\left[y'(x_0) + \frac{x_0^2}{2}\right]dq\,. \tag{32}$$

Zur weiteren Auswertung bleibt nur noch übrig, x_0 als Funktion von q bzw. q als Funktion von x_0 zu berechnen. Dazu muß Gleichung (23') integriert werden.

Bartelink hat das durch eine Reihenentwicklung getan. Sein Entwicklungsparameter y $\left(\text{unser } \frac{y-x}{x}\right)$ ist aber für kleine x (in der Nähe von x_0) nicht klein gegen 1 und das Verfahren also ungenau. Er macht auch später für eine Reihenentwicklung die Annahme, daß seine Größe C groß gegen 1 ist. In Wirklichkeit hat diese für Alkalien aber nur die Größenordnung 1 bis 4. Auch hierin können Ungenauigkeiten stecken. Daher integrieren wir Gleichung (23') numerisch nach der Methode von Runge-Kutta.

Wir gehen von der asymptotischen Lösung der Gleichung (25) $y = x$ oder genauer

$$y = x + C\,e^{-\sqrt{\frac{3}{2}}x}$$

mit willkürlichem C aus und integrieren nach kleineren x zu, bis $y = 0$ wird. Der zugehörige Wert x ist x_0. Aus dem Werte $y'(x)_0$ ermittelt man dann das zugehörige q. Dieses Verfahren wende man für verschiedene C an; man kommt dann zu verschiedenen x_0 und den entsprechenden q. Brauchbar sind natürlich nur die Lösungen, für die $q(x_0)$ sich zwischen Null und der Elementarladung ε ergibt.

Das Resultat ist in Tabelle V dargestellt:

Tabelle V.

x_0	0	0,512	1,065	2,419	2,725	3,290
$q\lambda$	0	0,857	2,719	13,62	17,71	27,99
$y'(x_0)$	1	1,585	2,175	3,683	4,022	4,633

Man kann die weitere Rechnung dadurch vereinfachen, daß man die in guter Näherung aus diesen Zahlen folgende Beziehung benutzt:

$$y'(x_0) = 1 + \gamma x_0 \qquad \text{mit} \qquad \gamma = 1{,}114\,. \tag{32}$$

Dann ist

$$q\lambda = x_0 + \gamma x_0^2 + \frac{x_0^3}{3}\,, \tag{33}$$

und man kann in Gleichung (32) x_0 als Integrationsvariable einführen. So erhält man schließlich:

$$A = \frac{\mu}{\lambda^2}\left[x_0 + \frac{3\gamma}{2}x_0^2 + \left(\frac{1}{2} + \frac{2\gamma}{3}\right)x_0^3 + \frac{\gamma}{2}x_0^4 + \frac{x_0^5}{10}\right], \tag{34}$$

wo für x_0 der Wert einzusetzen ist, der der Elektronenladung $q = \varepsilon$ entspricht und den man aus Gleichung (33) (etwa graphisch) ermitteln kann.

Um zu numerischen Werten zu gelangen, sind Angaben über ϱ_+ nötig. Da wir im § 2 gezeigt haben, wie man durch die gleiche Methode, wie hier bei der Austrittsarbeit, nämlich durch genauere Beachtung der Metallstruktur an einem bestimmten Orte, die Anzahl Leitungselektronen pro Atom und damit ϱ_+ berechnen kann, ist es konsequent, diese Werte ϱ_+ zu benutzen. Im Falle der Alkalien, bei denen das halbklassische Modell am besten der Wirklichkeit entsprechen sollte, gelten für die effektive Austrittsarbeit W die beobachteten Werte der ersten Spalte in der folgenden Tabelle VI:

Tabelle VI.

	W_{beob} [1])	V^*	$A = W_{beob} + V^*$	A_{ber}	[A_{ber} nach Bartelink]
Li	2,36	4,72	7,08	10,7	[7,6
Na	1,82	4,15	5,97	9,65	6,0
K	1,55	2,44	3,99	7,02	5,0
Rb	1,45	2,33	3,78	6,85	4,5
Cs	1,36	2,11	3,47	6,48	4,3]

Zu W hat man V^* zu addieren, um die wahre Austrittsarbeit A zu erhalten (Spalte 3). Vergleicht man die Zahlen der dritten Spalte mit denen der vierten, so sieht man, daß die berechneten Werte (A_{ber}) der Größenordnung nach richtig herauskommen, und daß auch der Gang von *Li* bis *Cs* mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Bartelinks Zahlen (Spalte 5), die besser zu stimmen scheinen, schalten aus, da seine Integration der Gleichung (23′) unzureichend ist.

Eigentlich hätte man wohl $W_{ber} = A_{ber} - V^*$ bilden und mit W_{beob} vergleichen müssen. Dann werden die prozentualen Fehler, wie man aus den Zahlen der obigen Tabelle erkennt, wesentlich größer. Das liegt eben daran, daß W_{ber} sich als Differenz zweier Zahlen ergibt, die von derselben Größenordnung sind. In solchen Fällen schneidet die Theorie beim Vergleich mit der Erfahrung immer schlecht ab. Bei der Bewertung der theoretischen Ergebnisse ist aber zu berücksichtigen, daß sich nach früheren Ansätzen (siehe § 1) die Austrittsarbeit Null ergab, hier aber der Größenordnung nach richtig wiedergegeben wird.

[1]) Aus einer Zusammenstellung in Zworykin-Wilson, Photocells, New York 1930.

Wenn man statt mit dem ϱ_+ aus § 2 mit einem Leitungselektron pro Atom rechnet, wie man aus der Struktur der Alkaliatome zu erwarten hat, wird die Diskrepanz noch etwas größer.

Die Abweichungen gegenüber den Beobachtungen erklären sich wohl im wesentlichen durch die Benutzung einer halbklassischen Metalltheorie und aus der zu groben Behandlung der von den Metallionen ausgehenden Kräfte, also daraus, daß man mit konstantem ϱ_+ rechnet. Die Methode zeigt jedoch sehr anschaulich, wie die Austrittsarbeit zustande kommt. Man hat nämlich erstens Arbeit gegen die Metallionen zu leisten, und zweitens ist Arbeit erforderlich, damit die um jedes Elektron sich bildende Lücke der Elektronenverteilung wieder ausgefüllt wird, wenn das Elektron ins Vakuum gebracht ist.

Zwar scheint es danach, als ob der Sitz der Austrittsarbeit im Innern des Metalls läge, doch ist zu überlegen, daß man keine Arbeit leistet, wenn man ein Elektron innerhalb des Metalls fortbewegt. Es wird nämlich die Arbeit zur Auffüllung der Lücke in der Elektronenverteilung an der Stelle, wo das Aufelektron liegt, gerade wieder dadurch gewonnen, daß man an der anderen Stelle, an die man das Elektron hinbringt, eine neue Lücke erhält. Erst wenn man das Elektron in die Nähe der Oberfläche bringt, hat diese Lücke eine andere geometrische Form als im Innern des Metalls, so daß sich dann die Arbeit nicht kompensiert. Daraus ergibt sich also, daß die Austrittsarbeit gerade bei dem Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche geleistet wird.

Alles in allem genommen kann man wohl sagen, daß die in der vorliegenden Arbeit angewandte Thomas-Fermische Methode zusammen mit der Verschmierung der positiven Ionen in ihren Ergebnissen den Versuch berechtigt erscheinen läßt, die Anzahl Leitungselektronen und die Austrittsarbeit zu berechnen, denn man erhält die Größenordnung und den Gang der beobachteten Erscheinungen mit sehr einfachen Mitteln. Eine quantitative Darstellung der Beobachtungen kann man so allerdings nicht erreichen. Dazu wäre die Methode zu verbessern. Diese Verbesserung würde in erster Linie im Heranziehen der Wellenmechanik und in besserer Berücksichtigung der Kräfte des Ionengitters auf die Elektronen beruhen.

Berlin, Forschungsinstitut der AEG.

(Eingegangen 29. Juni 1937.)

Über eine Vergrößerung der negativen Photophorese durch ein hochfrequentes elektrisches Feld.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Gerhart Groetzinger.

Unter Photophorese versteht man bekanntlich die von F. Ehrenhaft aufgefundene Erscheinung, daß submikroskopische Teilchen durch Beleuchtung eine Geschwindigkeitskomponente in oder entgegen der Lichtrichtung erhalten (positive und negative Photophorese)[1]. Später wurde beobachtet, daß ungeladene beleuchtete Teilchen durch ein elektrisches Feld eine Komponente der Geschwindigkeit in oder entgegen der Feldrichtung erhalten. Diese Erscheinung wurde Elektrophotophorese genannt. Bei der verwendeten Anordnung waren Licht- und Feldrichtung aufeinander senkrecht[2]. Mit der Feldrichtung änderte sich im allgemeinen die Richtung der von der Elektrophotophorese herrührenden Geschwindigkeit. Manchmal trat jedoch diese Geschwindigkeitsumkehr spontan bei ungeänderter Feldrichtung auf.

Die vorliegende Arbeit hatte den Zweck, das Verhalten beleuchteter submikroskopischer Teilchen in einem hochfrequenten elektrischen Feld zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine Ehrenhaftsche Anordnung derart eingerichtet, daß an die Platten des Ehrenhaftschen Kondensators außer einer Gleichspannung eine hochfrequente Wechselspannung angelegt werden konnte.

Bei der gebräuchlichen Kondensatortype traten durch die Hochfrequenz Erwärmungen der aus Hartgummi bestehenden Teile der Kammer ein. Da hierdurch Strömungen im Innern des Kondensators hervorgerufen wurden, wurde eine Kammer gebaut, deren isolierende Teile aus Quarz bestanden. In Fig. 1 ist ein Durchschnitt durch den Kondensator wiedergegeben. In einem Quarzrohr einer lichten Weite von 8 mm sind die beiden als Elektroden dienenden Messingzylinder derart eingesetzt, daß die die Platten des Kondensators bildenden Grundflächen einander in einem Abstand von 1,3 mm gegenüberstanden. Durch geeignet angeordnete Durchbohrungen in den die Elektroden bildenden Messingzylindern konnte bei Öffnen der in der Figur angedeuteten Glashähne ein Stickstoffstrom den Kondensator durchfließen. Submikroskopische Teilchen, die durch Verdampfen von fester Substanz in einem Quarzröhrchen erzeugt wurden, können, im Stickstoffstrom suspendiert, in den Ehrenhaftschen Kondensator eingebracht werden. Zur Beobachtung werden sodann die Glashähne geschlossen. Zur Beobachtung war ein Glasfenster in das Quarzrohr eingesetzt. Belichtet wurden die Teilchen durch das Quarzrohr.

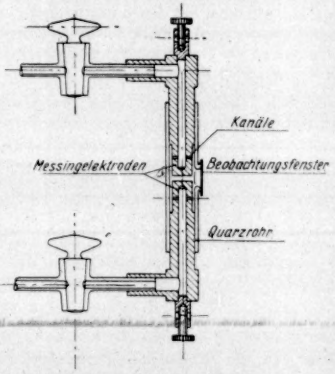


Fig. 1. Ehrenhaftscher Kondensator für hochfrequente Wechselspannungen.

Die hochfrequente Spannung wurde von einem Röhrengenerator einer maximalen Wechselstromleistung von 150 Watt geliefert. Die Frequenz betrug etwa $8 \cdot 10^7$ Hz. Der Ehrenhaftsche Kondensator lag in einem an den Generator induktiv angekoppelten aperiodischen Kreis, in dem noch ein weiterer Luftkondensator einer Kapazität von einigen hundert Zentimetern lag (vgl. Fig. 2). Dieser Kondensator diente

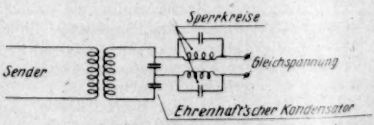


Fig. 2. Schaltschema.

dazu, um gleichzeitig mit der hochfrequenten Spannung Gleichspannung an den Ehrenhaftschen Kondensator legen zu können. In die Zuleitungen der Gleichstromquelle waren auf die Generatorfrequenz abgestimmte Sperrkreise eingefügt. Die hochfrequente Feldstärke

1) F. Ehrenhaft, Wien. Ber. CXIX IIa, 836, 1910; Physik. Zeitschr. **15**, 608, 1914; Wien. Akad. Anz. **11**, 7. Mai 1914. Ausführliches Literaturverzeichnis bei M. Reiß, Physik. Zeitschr. **33**, 185, 1932.

2) G. Placzek, Zeitschr. f. Phys. **49**, 601, 1928; F. Ehrenhaft, C. R. **190**, 263, séance du 27 janvier 1930; weitere Literatur bei M. Reiß, l. c.

im Ehrenhaftschen Kondensator betrug schätzungsweise mehr als 10000 V/cm.

Vor allem sollte festgestellt werden, ob durch Anlegen der hochfrequenten Spannung an den Versuchskondensator Strömungen entstehen. Derartige Strömungen müßten sich z. B. in einer Änderung der Fallgeschwindigkeit eines Teilchens oder aber in der Änderung der Geschwindigkeit, die ein geladenes Teilchen unter der Wirkung eines Gleichfeldes hat, auswirken.

Im Gegensatz zu einem Kondensator, bei dem die isolierenden Teile aus Hartgummi bestanden, waren bei dem vorliegenden Kondensator im allgemeinen Fall- und Steiggeschwindigkeit mit und ohne hochfrequentes Feld gleich. Bei einigen Teilchen hingegen zeigte sich sowohl eine Erhöhung der Fallgeschwindigkeit und der Steiggeschwindigkeit um einige Prozente, was jedoch nicht durch eine Strömung verursacht sein konnte, da diesfalls die eine der Geschwindigkeiten zunehmen, die andere abnehmen müßte. Diese Tatsache kann jedoch einfach als Erhöhung der Beweglichkeit infolge der Ausrichtung dieser nichtkugelförmigen Teilchen gedeutet werden.

Bei der Beobachtung von Selen- und Tellurteilchen wurde die folgende interessante Beobachtung gemacht: Wurde während des Herunterfallens eines Teilchenschwarmes ohne Vorhandensein eines Gleichfeldes das hochfrequente Feld eingeschaltet, so zeigte es sich, daß sich einige wenige Teilchen mit großer Geschwindigkeit gegen die Lichtrichtung bewegten, während der größte Teil der Teilchen seine Fallbewegung ungeändert fortsetzte. Unter den vorliegenden Bedingungen war die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen gegen die Lichtquelle zu bewegten, so groß, daß an ein Abstoppen von Zeiten zu ihrer Ermittlung nicht zu denken war. Die Teilchen waren nach dem Bruchteil einer Sekunde aus dem Gesichtsfeld verschwunden. Eine genauere Untersuchung ergab, daß die Teilchen, die dieses Verhalten aufwiesen, negative Photophorese zeigten. Infolge der Verwendung schwacher Lichtquellen war jedoch die Geschwindigkeit der negativen Photophorese im vorliegenden Fall ziemlich klein. Die aufgefundene Erscheinung wirkt sich also so aus, als ob die negative Photophorese durch das hochfrequente Feld vergrößert würde. Bei Teilchen mit positiver Photophorese konnte keine analoge Erscheinung beobachtet werden.

Schließlich sei erwähnt, daß einzelne Tellurteilchen im hochfrequenten Feld eine starke Zunahme ihrer Helligkeit zeigten[1]).

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Heinrich Frei für seine Mithilfe bei den vorliegenden Versuchen zu danken.

1) Die gleiche Erscheinung an Tellurteilchen wurde, wie mir mitgeteilt wurde, von E. Reger und P. Selner im Gleichfeld und im niederfrequenten Wechselfeld anläßlich bisher unveröffentlichter Untersuchungen im Ehrenhaftschen Kondensator beobachtet. Mit einer abgeänderten Anordnung haben Reger und Selner für den Fall, daß die Richtung des Feldes mit der Blickrichtung übereinstimmte, eine merkliche Verdunkelung einzelner Teilchen feststellen können.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 2. Juni 1937.)

Dispersion und Absorption bei ultrakurzen Wellen.

(Vorträge von der 23. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 5. und 6. Juni 1937 zu Jena.)

a) Dioxan-Wasser-Gemische als Vergleichsflüssigkeiten bei Hochfrequenz.

Von W. Hackel und M. Wien.

Wir Physiker sind stolz darauf, daß es in den letzten Jahrzehnten gelungen ist, das Spektrum vollständig zu erobern. Das Gebiet der längeren optischen und der kürzeren elektrischen Wellen überlappt sich. Aber gerade in diesem Grenzgebiet, dem der Millimeterwellen, sind wir von einer wirklichen Erschließung noch weit entfernt. Genauere Messungen, insbesondere über das Verhalten der verschiedenen Substanzen gegenüber diesen Wellen, sind noch kaum gemacht. Dieses unerschlossene Gebiet erstreckt sich über mehr als drei Zehnerpotenzen der Wellenlänge, ist also ein recht großer Teil des Spektrums; es ist zu vermuten, daß da noch manches zu finden ist.

Um für dieses Gebiet der Millimeterwellen Zahlenwerte der Dispersion und Absorption zu gewinnen, kann man drei Wege einschlagen:

1. Möglichst kurze elektrische Wellen zu erzeugen und die elektrischen Meßmethoden auf sie anzuwenden, um dann an der Hand der Theorie von diesen längeren Wellen auf die kürzeren zu extrapolieren. Wir gehen hier von einer sicheren Grundlage aus. Leider

versagen für sehr kurze Wellen bald die elektrischen Meßmethoden. Wir kommen hierauf zurück.

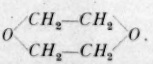
2. Die rein optischen Messungen mit Reflexion und Absorption ultraroter Strahlen soweit wie irgend möglich nach langen Wellen auszudehnen und dann zu extrapolieren. Leider ist die Intensität der langen Wellen bei optischer Erzeugung sehr schwach. Auch ist die Extrapolation nach längeren Wellen unsicher. Hierüber wird Herr Hettner berichten.

3. Man kann möglichst kurze Wellen auf elektrischem Wege erzeugen und dann die optischen Meßmethoden mit Reflexion und Absorption darauf anwenden. Dieser Weg ist auch schon oft eingeschlagen worden. Jedoch war die Erzeugung solcher Zentimeterwellen mit Funken immer sehr unsicher und schwankend. Herr Elle hat auf Veranlassung von Herrn Joos diese Methode kürzlich hier angewandt. Seine Ergebnisse passen in den Rahmen unserer Ergebnisse herein, sind aber nicht sicher genug. Wesentlich günstiger sieht diese dritte Methode aus, nachdem es gelungen ist, mit dem Magnetron ungedämpfte Zentimeterwellen genügender Konstanz und Energie zu erzielen. Hierüber wird Herr Esau berichten.

Im folgenden seien zunächst unsere Ergebnisse auf dem Weg 1 – elektrische Erzeugung, elektrische Meßmethoden – dargestellt. Die Ausführung der absoluten Messung nach diesen Methoden bringt auch bei größter Vorsicht eine Änderung der Gestalt des Schwingungskreises oder Zweiges und damit der Potentialverteilung mit sich. Dadurch werden bei ultrakurzen Wellen unkontrollierbare Fehler erzeugt, worauf wohl viele der Abweichungen in den Ergebnissen neuerer Arbeiten beruhen. Nach unseren Erfahrungen kann man diese absoluten Messungen nicht mit Wellen unter 10 m mit genügender Sicherheit machen. Jedoch kann man noch zehn- bis zwanzigmal weiterkommen, wenn man nur vergleicht, d. h. wenn man das zu untersuchende Dielektrikum durch ein bekanntes Dielektrikum mit gleicher Dielektrizitätskonstante und gleichem Verlust ersetzt. Damit kann genau die gleiche Form des Schwingungskreises eingehalten werden, und zwar kann man sowohl flüssige wie feste[1]) Dielektrika in der Weise untersuchen. Es mußte eine Vergleichsflüssigkeit gefunden werden, deren Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit in weiten Grenzen abgeändert werden konnte. Die Dielektrizitätskonstante kann durch Mischung einer Flüssigkeit von kleiner und einer anderen von großer Dielektrizitätskonstante abgeändert werden. Beide müssen der Dipoltheorie genau folgen, um die Extrapolation auf sehr kurze Wellen zu gestatten. Die Leitfähigkeit kann durch Zusatz eines Elektrolyten erhöht werden. Hier liegt die Sache jedoch nicht ganz einfach. Denn außer der leicht zu messenden Ionenleitfähigkeit kommt bei Hochfrequenz noch die Dipolleitfähigkeit hinzu. Diese kann für die Lösungsmittel ein für allemal gemessen werden. Aber bei der Lösung eines Elektrolyten kommt hinzu, daß bei einer teilweisen Dissoziation die nichtdissoziierten Moleküle ebenfalls Dipole bilden, die einen zusätzlichen Dipolverlust verursachen. Dieser kann nach unseren Versuchen unter Umständen recht groß sein, ist aber um so kleiner, je kleiner das Dipolmoment der Moleküle, je größer die Dissoziation und je größer die Beweglichkeit der Ionen ist. Als Vergleichsflüssigkeit eignen sich Mischungen von Dioxan und Wasser mit Zusatz von geringen Mengen *HCl* zur Änderung der Leitfähigkeit.

Im folgenden wollen wir nun kurz über die Eigenschaften dieser Mischungen bei Hochfrequenz berichten.

Dioxan ist eine organische Flüssigkeit von der chemischen Formel



Es ist eine unpolare Flüssigkeit, demgemäß haben wir bei Hochfrequenz keine merklichen Verluste feststellen können. Die Ionenleitfähigkeit liegt in der Größenordnung von $k_0 = 10^{-13}$ Ohm^{-1} cm^{-1}. Dioxan besitzt die Eigenschaft, sich in jedem Verhältnis mit Wasser zu mischen. Man ist so in der Lage, alle praktisch vorkommenden Dielektrizitätskonstanten (DK.) zwischen 2,3 (Dioxan) und 80 (Wasser) herzustellen. Lösungen von Wasser-Dioxan sind daher für unseren Zweck sehr geeignet, da man alle DK. unbekannter flüssiger und fester Substanzen durch direkten Vergleich ermitteln kann. In Fig. 1 ist die DK.

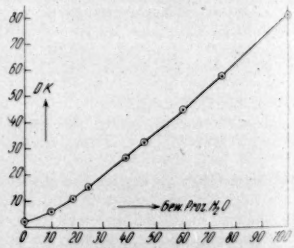


Fig. 1. Dielektrizitätskonstante von Dioxan-Wassergemischen.

1) Vgl. W. Hackel, Ann. d. Phys. **29**, 63, 1937.

(20° C) von Wasser-Dioxangemischen in Abhängigkeit von den in der Lösung enthaltenen Gewichtsprozenten Wasser dargestellt.

Um Wasser-Dioxangemische auch als Vergleichsflüssigkeit bei Verlustmessungen verwenden zu können, mußten wir noch die Leitfähigkeit bei Hochfrequenz kennen. Zur Leitfähigkeit bei langsamen Schwingungen, die durch die Ionenleitung bedingt ist, tritt bei Meterwellen noch die Leitfähigkeit durch Dipolverluste hinzu. Erstere, die Ionenleitfähigkeit, kann leicht bei jedem Versuch bei Niederfrequenz etwa in der Kohlrauschbrücke oder nach der Barrettermethode bestimmt werden. Die Dipolleitfähigkeit wurde nach der Thermometermethode (Harms, Malsch, Martin, Schmelzer) gemessen. Das Prinzip ist kurz folgendes: An eine Flüssigkeitszelle, an die eine Kapillare angesetzt ist, wird eine Hochfrequenzspannung gelegt, die mittels eines Röhrenvoltmeters gemessen wird. Gleichzeitig wird die entwickelte Wärmemenge durch Messung der Steighöhe in der Kapillare bestimmt. Wie die verschiedenen Fehlerquellen vermieden wurden, soll an anderer Stelle noch besprochen werden. Es wurde so die Dipolleitfähigkeit von Wasser-Dioxan bei Wellenlängen von 12,5, 10,0 und 6,25 m bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Fig. 2 für eine Wellenlänge von

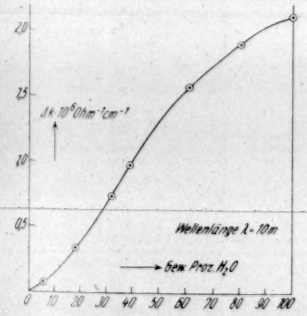


Fig. 2.
Dipolleitfähigkeit von Dioxan-Wassergemischen.

10,0 m dargestellt. Aufgetragen ist als Ordinate die Dipolleitfähigkeit und als Abszisse die in der Wasser-Dioxanlösung enthaltenen Gewichtsprozente Wasser. Für reines Dioxan (0 Proz.) ist die Dipolleitfähigkeit Null. Sie steigt mit zunehmendem Wassergehalt bis $\Delta k = 2{,}1 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{Ohm^{-1}cm^{-1}}$ an. Die Abhängigkeit der Dipolleitfähigkeit von der Wellenlänge ist aus Fig. 3 zu ersehen. In Übereinstimmung mit der Debyeschen Dipoltheorie [s. Gleichung (1)] ergibt sich, daß die Dipolleitfähigkeit für lange Wellen ($\lambda \gg \lambda_s$) di-

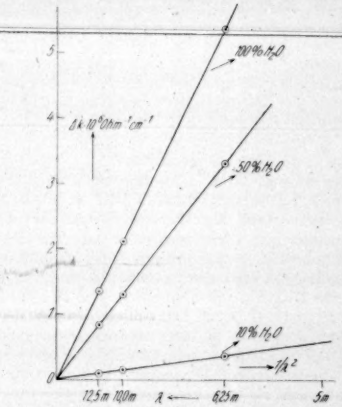


Fig. 3. Dipolleitfähigkeit von Dioxan-Wassergemischen in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

rekt proportional dem reziproken Wert des Quadrates der Wellenlänge ist. Auf Grund der Formel für die Dipolleitfähigkeit

$$\Delta k = \frac{(\varepsilon_0 - n_0^2)\,\lambda_s}{60\,(\lambda^2 + \lambda_s^2)} \qquad (1)$$

ε_0 = stat. DK.
n_0 = optischer Brechungsindex,
λ_s = Sprungwellenlänge in cm,
λ = Wellenlänge in cm

kann man die Sprungwellenlänge λ_s bei Kenntnis der anderen Größen berechnen und hierauf für jede beliebige Wellenlänge auf die Dipolleitfähigkeit schließen. Aus unseren Messungen bei 12,5, 10 und 6,25 m wurde die Sprungwellenlänge für verschiedene Konzentrationen berechnet. Es ergibt sich dann die in Fig. 4 dar-

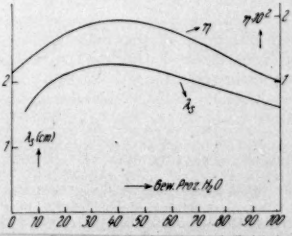


Fig. 4. Sprungwellenlänge und Zähigkeit von Dioxan-Wassergemischen.

gestellte Abhängigkeit bei einer Temperatur von 20° C[1]). Für reines Wasser (100 Proz.) erhält man eine Sprungwellenlänge von $\lambda_s = 1{,}60$ cm[2]). Mit zunehmendem Gehalt an Dioxan steigt die Sprungwellenlänge an und hat bei 40 Proz. ein Maximum.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß der Verlauf der Zähigkeitskurve ganz analog dem Verlauf der Sprungwellenlänge ist. In Fig. 4 ist die Zähigkeitskurve über die Kurve für die Sprungwellenlänge eingezeichnet.

Bei unserer Vergleichsmethode handelt es sich noch darum, daß nicht nur die DK., sondern auch die Verluste der Mischungen mit dem zu untersuchenden Dielektrikum in Übereinstimmung gebracht werden müssen. Dazu kann man die Leitfähigkeiten der Mischungen durch Zusatz von Elektrolyten vermehren. Die Mischungen verhalten sich dabei mit zunehmendem Gehalt an Dioxan wie Wasser von immer kleinerer DK. Die Löslichkeit und die Dissoziation nehmen mit abnehmendem Wassergehalt ab. Beides nimmt auch ab mit steigender Wertigkeit der Ionen. Nach unseren Versuchen eignet sich für unseren Zweck am besten ein geringer Zusatz von Salzsäure. Die folgende Tabelle gibt ein paar Werte, wie durch Zusatz von Salzsäure die Leitfähigkeit der Mischung verändert werden kann. Spalte 1 enthält die DK. der Lösung. In Spalte 2 und 3 ist die Hochfrequenzleitfähigkeit bei 10 m aufgenommen einmal bei Zusatz von Wasser, andererseits bei Zusatz von $^1/_{100}$ n Salzsäure (s. Tabelle). Es besteht, wie gesagt, die Möglichkeit, daß die nichtdissoziierten Moleküle zusätzliche Dipolverluste bedingen. Wir haben festgestellt, daß bei Zusatz von *HCl* diese zusätzlichen Verluste bei einer Wellenlänge von 10 m noch nicht merklich sind.

Tabelle.
Wellenlänge $\lambda = 10{,}0$ m

ε	$K_\omega(H_2O)$	$K_\omega(^1/_{100}\,n\,HCl)$
81	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$	$3700 \cdot 10^{-6}$
46	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1100 \cdot 10^{-6}$
13	$0{,}7 \cdot 10^{-6}$	$52 \cdot 10^{-6}$
7	$0{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$

Mit Hilfe dieser Eichflüssigkeiten geht die Messung eines unbekannten Dielektrikums in der Weise vor sich, daß zunächst das unbekannte Dielektrikum in der Barretter-Verzweigung gemessen wird und dann zuerst die DK. unserer Wasser-Dioxanlösung abgeglichen wird und schließlich die Leitfähigkeit durch Zusatz von geringen Spuren *HCl* solange geändert wird, bis die Einstellung genau die gleiche ist. Man muß natürlich dafür sorgen, daß der Kondensator genau in der gleichen Weise gefüllt ist wie vorher, damit keine Änderung der Potentialverteilung eintritt.

Unter Annahme der Richtigkeit der Debyeschen Dipoltheorie läßt sich aus unseren Messungen bei 12,5 m, 10,0 m und 6,25 m der gesamte Verlauf der Dispersion und Absorption [s. Gleichung (2), (3), (4)] berechnen:

$$\varepsilon' = n_0^2 + \frac{(\varepsilon_0 - n_0^2)\,\lambda^2}{(\lambda^2 + \lambda_s^2)}, \tag{2}$$

$$\Delta k = \frac{(\varepsilon_0 - n_0^2) \cdot \lambda_s}{60\,(\lambda^2 + \lambda_s^2)}, \tag{3}$$

$$\varepsilon'' = 60\,\lambda\,\Delta K. \tag{4}$$

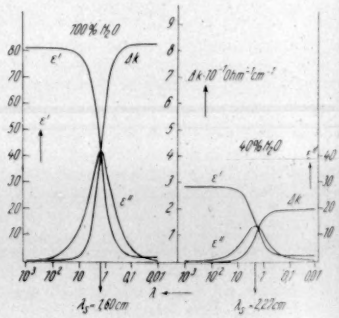


Fig. 5. Dispersion und Absorption für Wasser und Wasser-Dioxan (40 Proz. H_2O).

In der Fig. 5 sind die Kurven für reines Wasser und daneben für eine Wasser-Dioxanlösung mit 40 Proz. Wasser dargestellt. Von Herrn Prof. Esau und seinen Mitarbeitern liegen nun Messungen in dem Gebiet der Zentimeterwellen vor, die in guter Übereinstimmung mit den aus unseren Messungen mit langen Wellen für Wasser und Alkoholen extrapolierten Werten sind.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 7. August 1937.)

1) Aus unseren bisherigen Messungen beträgt der Temperaturkoeffizient der Sprungwellenlänge von Wasser — 6 Proz./Grad.

2) Der vor einiger Zeit (M. Wien, Physik. Zeitschr. **37**, 869, 1936) angegebene vorläufige Wert von 2,7 cm war zu groß, weil noch nicht alle Fehlerquellen der Methode erkannt waren.

b) Dispersion und Absorption des Wassers im Ultrarot und die Debyesche Dipoltheorie.

Von G. Hettner.

Die Debyesche Dipoltheorie polarer Flüssigkeiten soll die Dispersion und Absorption darstellen für Frequenzen, die klein gegen alle Eigenfrequenzen der Moleküle sind, hauptsächlich also für die elektrischen Wellen. In diesem Gebiet ist die Theorie durch zahlreiche experimentelle Arbeiten geprüft worden. Man befindet sich hier meist auf der langwelligen Seite des Gebietes stärkster Dispersion und Absorption, das in diejenige Spektralgegend fällt, in der die Schwingungsdauer von der Größenordnung der Relaxationszeit der Moleküle ist, oder gerade noch in diesem Gebiet selbst. Jenseits des Hauptdispersionsgebietes, nach hohen Frequenzen hin, befindet man sich meist in dem schwer zugänglichen Bereich der kürzesten elektrischen und längsten ultraroten Wellen. Bei Substanzen mit verhältnismäßig kleiner Relaxationszeit wird jedoch noch weit ins Ultrarot hinein durch Dipolwirkungen Dispersion und Absorption hervorgerufen, und es ist natürlich von größtem Interesse, auch in diesem Spektralbereich die Debyesche Theorie zu prüfen. Leider liegen hier nur wenig Messungen an Flüssigkeiten vor, und die einzige Flüssigkeit, bei der man einen gewissen Überblick über den Verlauf der optischen Konstanten durch das gesamte ultrarote Spektrum hat, ist das Wasser. Dispersion und Absorption des Wassers im Ultrarot sind schon früher einmal im Zusammenhang mit der Dipoltheorie betrachtet worden, von Rubens[1]) im Jahre 1915. Doch beschränkte er sich im wesentlichen darauf, die Temperaturkoeffizienten des Brechungsquotienten n und des Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$ für 2 bestimmte Wellenlängen zu messen und mit den Folgerungen der Theorie zu vergleichen. Er fand eine leidliche Übereinstimmung. Eine quantitative Prüfung der theoretischen Aussagen über den Verlauf der optischen Konstanten mit der Frequenz unternahm er nicht.

1) H. Rubens, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **17**, 315, 1915.

Seit der Arbeit von Rubens sind einige neue Messungen von n und $n\varkappa$ am Wasser in dem für uns in Betracht kommenden langwelligen Teil des Ultrarots ausgeführt worden. Trotzdem ist auch jetzt noch das experimentelle Material ganz unzureichend: In manchen Spektralgebieten fehlen die Messungen ganz, in anderen sind sie unsicher wegen der geringen zur Verfügung stehenden Strahlungsenergie und wegen der Schwierigkeit in der Herstellung genügend dünner Schichten für die Absorptionsmessungen. Die Messungen bei den kürzesten elektrischen

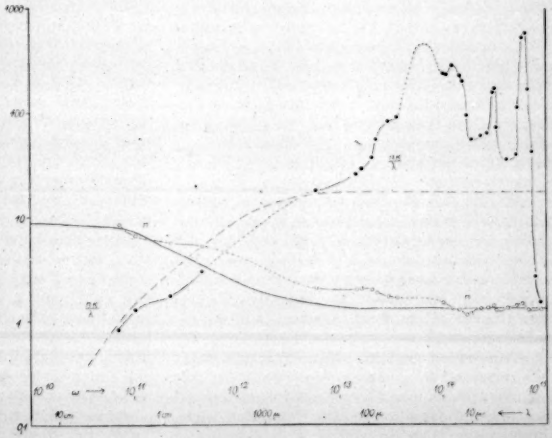


Fig. 1. Die optischen Konstanten des Wassers, n und $\frac{n\varkappa}{\lambda}$, nach den Beobachtungen und nach der Dipoltheorie.

Wellen sind mit gedämpften Wellen ausgeführt und daher ebenfalls mit Unsicherheit behaftet.

Es scheint mir jedoch der allgemeine Verlauf der optischen Konstanten des Wassers in dem in Betracht kommenden Spektralbereich in großen Zügen einigermaßen festzustehen, so daß eine Prüfung der Theorie möglich ist; sie läßt, wie ich Ihnen zeigen möchte, einige ganz interessante Folgerungen zu.

In Fig. 1 ist als Abszisse die Kreisfrequenz ω in logarithmischem Maßstab von 10^{10}–10^{15} (außerdem die Wellenlänge λ), als Ordinate die Größen n und $\frac{n\varkappa}{\lambda}$, ebenfalls logarithmisch aufgetragen. Die Größe $\frac{n\varkappa}{\lambda}$ ist deshalb gewählt, weil sie nach der Dipoltheorie für hohe Fre-

quenzen konstant wird. Die Kreise bezeichnen die beobachteten Werte[1]).

Man sieht, daß $\frac{n\varkappa}{\lambda}$ mit wachsendem ω zunächst langsam ansteigt und dann schnell wieder abfällt. Es muß also in der Gegend von $\omega = 5$ bis $9 \cdot 10^{13}$ ($\lambda = 20$ bis $35\,\mu$) ein Maximum liegen. Die Messungen reichen nicht aus, um seine Lage und Höhe genauer anzugeben. Die jenseits $2 \cdot 10^{14}$ folgenden Maxima sind durch zahlreiche Messungen bekannt. Die beiden stärksten von ihnen, die in der Figur allein eingetragen sind, stimmen fast überein mit den Absorptionsmaxima des Wasserdampfes, dessen ultrarotes Spektrum ja genau analysiert ist und dessen Rotationsschwingungsspektrum in diese Spektralgegend fällt. Diese Maxima rühren also her von den Eigenschwingungen des H_2O-Moleküls. Dies gibt uns die Sicherheit, daß im Spektrum des flüssigen Wassers weitere intensive innere Eigenschwingungen des H_2O-Moleküls nicht auftreten und für den übrigen Teil des Spektrums nicht verantwortlich sein können.

Der Brechungsquotient n nimmt von seinem statischen Wert $n = 9$ allmählich ab und erreicht bei $\omega = 2 \cdot 10^{14}$ den Wert 1,3. Bei noch höheren Frequenzen machen sich die dort liegenden eben erwähnten Eigenschwingungen des Moleküls bemerkbar; wir haben den typischen Verlauf der Dispersion in der Umgebung von Eigenschwingungen.

Die beiden anderen Kurven (ohne Beobachtungspunkte) sind nach der Dipoltheorie berechnet; die in die Theorie eingehenden Konstanten sind dabei so gewählt, daß bei niedrigen Frequenzen (also im Gebiet der elektrischen Wellen) Übereinstimmung mit den beobachteten Werten besteht und daß der „optische" Brechungsquotient richtig wiedergegeben wird. Die theoretische Kurve für $\frac{n\varkappa}{\lambda}$ folgt der experimentellen bis etwa $\omega = 6 \cdot 10^{12}$, dann aber biegt sie ab und erreicht den Grenzwert $\frac{n\varkappa}{\lambda} = 17$, während die experimentelle bis zu einem Wert von mindestens etwa 300 steigt. Bei $\omega = 7 \cdot 10^{14}$ schneiden sich die Kurven, so daß bei den höchsten Frequenzen die theoretische Kurve zu hoch liegt. Diese Abweichung klärt sich jedoch ohne weiteres dadurch auf, daß in der Dipoltheorie in ihrer gewöhnlichen Form bei der Berechnung der Drehbewegung der Moleküle das Trägheitsglied vernachlässigt wird, was bei diesen hohen Frequenzen nicht mehr erlaubt ist. Eine Überschlagsrechnung[1]) zeigt, daß die theoretische Kurve bei Berücksichtigung des Trägheitsgliedes von $\omega =$ etwa $2 \cdot 10^{14}$ an absinken und gegen 0 gehen muß. Der Widerspruch in der Gegend von $6 \cdot 10^{12}$ bis $2 \cdot 10^{14}$ bleibt aber bestehen. In diesem Bereich weicht auch die theoretische Kurve für n von der experimentellen stark ab. Bei $\omega = 10^{13}$ müßte nach der Theorie der Brechungsquotient schon fast auf den optischen Wert 1,3 abgefallen sein. Tatsächlich ist dort n noch größer als 2.

Der eigentümliche Verlauf von Dispersion und Absorption in der Gegend von $\omega = 1$ bis $4 \cdot 10^{13}$ ist von Cartwright (l. c.) festgestellt und diskutiert worden. Die Ursache, die er für den an dieser Stelle auftretenden Buckel annimmt, eine Translationsschwingung des ganzen Moleküls, mag durchaus zutreffen. Ich glaube aber, daß der allgemeine Verlauf der Kurven durch die Molekülrotation verursacht ist, weil sich die hohen Werte der Absorption kaum anders deuten lassen.

In neuester Zeit hat Debye[2]) eine Erweiterung seiner Dipoltheorie der Flüssigkeiten vorgenommen. Seine neue Annahme ist die, daß sich in Dipolflüssigkeiten infolge ihrer quasikristallinen Struktur elektrische Felder ausbilden, die Richtkräfte auf die Moleküle ausüben. Der Ausrichtung der Dipolmomente durch ein äußeres elektrisches Feld wirkt dann also nicht nur die Brownsche Molekularbewegung entgegen, sondern auch dieses „quasikristalline Feld". Für das Wasser kommt Debye zu dem Ergebnis, daß die potentielle Energie eines Moleküls im quasikristallinen Felde $E = 10\,kT$ betragen muß. Debye und Ramm berechnen den Verlauf der Molekularpolarisation und damit der optischen Konstanten für die Fälle $E \ll kT$ und $E \gg kT$. Beim Wasser wird man für eine Überschlagsrechnung die letztere Bedingung als erfüllt ansehen dürfen. In diesem Falle ergibt sich genau derselbe Verlauf von Dispersion und Absorption wie in der ursprünglichen, ohne Rücksicht auf das quasikristalline Feld aufgestellten Theorie. Nur die in die Formeln eingehenden Konstanten werden andere. Da aber diese Konstanten in den theoretischen Kurven der Fig. 1 empirisch bestimmt waren durch Anpassung der

1) Die in der Figur eingetragenen Meßwerte sind in folgenden Arbeiten enthalten: H. Rubens und E. Ladenburg, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **11**, 16, 1909. — C. H. Cartwright, Nature **135**, 872; **136**, 181, 1935. — H. Rubens, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **17**, 315, 1915. — J. D. Tear, Phys. Rev. **21**, 611, 1923. — W. Möbius, Ann. Phys. **62**, 293, 1920.

1) Der Einfluß des Trägheitsgliedes ist auch von M. Y. Rocard (Journ. Phys. Rad. **4**, 247, 1933) berechnet worden. Doch macht er keine Anwendung auf hohe Frequenzen.

2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100, 193, 1935. — P. Debye und Ramm, Ann. Phys. **28**, 28, 1937; vgl. auch: J. Malsch, Physik. Zeitschr. **33**, 383, 1932.

Kurven an einen Teil der beobachteten Werte, ändern sich diese Kurven nicht. Eine Verbesserung ergibt sich nur, wenn man aus den empirisch bestimmten Konstanten die molekularen Größen, das elektrische Moment und den Reibungswiderstand der Moleküle, ausrechnet. Das elektrische Moment stimmt jetzt gut mit dem am Wasserdampf, also am freien Molekül gemessenen Wert, während nach der ursprünglichen Theorie ein zu kleiner Wert herauskam. Für den Reibungswiderstand ϱ, d. h. das rücktreibende Drehmoment bei der Winkelgeschwindigkeit 1, erhält man jetzt $\varrho = 1{,}7 \cdot 10^{-25}$. Macht man mit Debye die Annahme, daß man ϱ wie für die Drehung einer Kugel in einer homogenen Flüssigkeit nach der Stokesschen Formel berechnen darf, so ergibt sich mit einem Molekülradius[1]) von $1{,}38 \cdot 10^{-8}$ cm $\varrho = 6{,}6 \cdot 10^{-25}$. Der aus den Beobachtungen mit Hilfe der erweiterten Dipoltheorie gefolgerte Wert ist also zu klein, nach der ursprünglichen Theorie ergab er sich noch wesentlich kleiner.

Was nun die großen Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung zwischen $\omega = 6 \cdot 10^{12}$ und $2 \cdot 10^{14}$ betrifft, so liefert also auch die Erweiterung der Theorie hierfür keine Erklärung. Aber es scheint mir, daß man doch einen gewissen Fingerzeig aus den neuen Annahmen gewinnen kann. Durch das quasikristalline Feld erhalten die Moleküle Gleichgewichtslagen, und da der Winkelabstand von der Gleichgewichtslage im allgemeinen nur klein sein wird, können wir das rücktreibende Drehmoment diesem Winkel proportional setzen. Wenn man nun zunächst einmal von der Reibung absieht, so können die Moleküle um die Gleichgewichtslage pendeln mit Frequenzen, die man mit Hilfe derjenigen beiden Trägheitsmomente des Moleküls berechnen kann, die sich auf die zur Dipolachse senkrechten Trägheitsachsen beziehen. Man erhält $\omega_0 = 3{,}8 \cdot 10^{13}$ und $6{,}5 \cdot 10^{13}$ und kommt damit gerade in das Frequenzgebiet, in dem, wie wir sahen, maximale Absorption vorhanden ist. Man kann das kaum für einen Zufall halten; wenn aber die Moleküldrehung mit einem Reibungswiderstand ϱ erfolgt, wie er oben angegeben wurde und wie man ihn braucht, um bei niedrigen Frequenzen Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erzielen, so machen sich diese Eigenfrequenzen in der Dispersion und Absorption überhaupt nicht bemerkbar. Deshalb hat eben das quasikristalline Feld keinen Einfluß auf den Dispersions- und Absorptionsverlauf.

Ich glaube deshalb, daß bei diesen hohen Frequenzen die Annahme eines einheitlichen für alle Moleküle in jedem Augenblick gültigen Reibungswiderstandes nicht mehr zulässig ist. Es ist ja überhaupt schon überraschend, wie weit die Annahme, daß die Moleküle sich wie starre Kugeln in einer homogenen reibenden Flüssigkeit drehen, den Tatsachen gerecht wird. Bei niedrigen Frequenzen wird diese Annahme deshalb erlaubt sein, weil sich die Unregelmäßigkeiten der Wirkungen der Nachbarmoleküle schon während einer Schwingungsdauer des äußeren Feldes herausmitteln. Wenn man aber bei hohen Frequenzen überhaupt noch den Begriff einer der Winkelgeschwindigkeit proportionalen Reibung auf einzelne Moleküle anwenden will, so muß man eine gewisse Streuung dieser Reibungswiderstände zulassen. Ich habe daher versucht, den Dispersionsverlauf darzustellen durch Übereinanderlagerung mehrerer theoretischer Kurven mit verschiedenen ϱ-Werten. Dem liegt also dann die Anschauung zugrunde, daß der Reibungswiderstand eines Moleküls unregelmäßig schwankt, und daß daher in einem bestimmten Augenblick für verschiedene Moleküle verschiedene ϱ-Werte einzusetzen sind. Die Flüssigkeit müßte sich dann so verhalten, als ob sie aus Molekülen mit verschiedenen Reibungswiderständen zusammengesetzt wäre. Bei einer solchen Übereinanderlagerung muß man

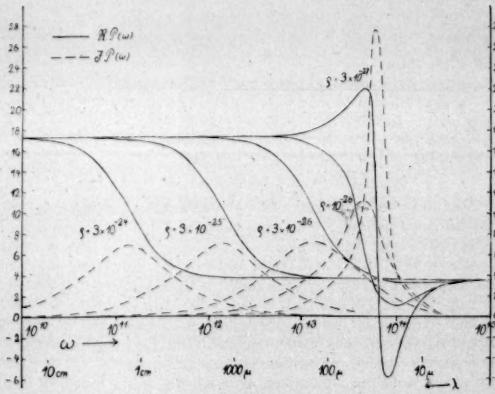


Fig. 2. Der reelle und der imaginäre Teil der Polarisation $P(\omega)$, berechnet für verschiedene Reibungswiderstände ϱ.

[1]) Vgl. J. D. Bernal und R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys. **1**, 515, 1933.

mit der Polarisation $P(\omega)$ rechnen, weil nur von dieser Größe additives Verhalten erwartet werden kann. In Fig. 2 sind der reelle und der imaginäre Teil von $P(\omega)$ für verschiedene Werte von ϱ aufgetragen, während im übrigen die statische Molekularpolarisation und die Molekularrefraktion des Wassers zugrunde gelegt sind. Die Kurven sind berechnet nach der Formel

$$P(\omega) = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_0 + \frac{2}{3} \frac{\mu^2}{E} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + i \frac{\varrho \omega}{E}} \right).$$

Diese leichte Verallgemeinerung der Formel von Debye und Ramm [l. c., Formel (15)] ist nötig, da hier ω nicht mehr gegen die Pendelungsfrequenz ω_0 vernachlässigt werden darf. Lagert man nun mehrere Kurven der Fig. 2, mit geeigneten Gewichten versehen, übereinander, so gelingt es, den experimentellen Verlauf von $P(\omega)$ einigermaßen wiederzugeben. Die erforderlichen ϱ-Werte liegen in dem Intervall $3 \cdot 10^{-24} \geqq \varrho \geqq 3 \cdot 10^{-27}$. Der aus dem Molekülradius und dem Reibungskoeffizienten berechnete ϱ-Wert liegt innerhalb dieses Intervalls in der Nähe seiner oberen Grenze.

Die Annahme verschiedener Energieverluste bei der Moleküldrehung scheint mir besonders aus folgendem Grunde gerechtfertigt. In festen Molekülkristallen kommen Rotationen ohne wesentlichen Reibungswiderstand vor. Wenn nun Teilgebiete einer Flüssigkeit quasikristalline Struktur besitzen, so werden sie sich auch in bezug auf die Molekülrotation den Eigenschaften des festen Kristalls nähern. In diesen Gebieten werden daher wesentlich niedrigere Reibungswiderstände maßgebend sein, als in andern weniger geordneten Flüssigkeitsgebieten.

Jena, Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 7. August 1937.)

c) Reflexions- und Absorptionsmessungen an Wasser und Alkoholen bei Zentimeterwellen.

Von A. Esau und G. Bäz.

Nachdem es im Technisch-Physikalischen Institut Jena gelungen war, ungedämpfte Zentimeterwellen mit hinreichender Intensität und Konstanz bis zu Wellenlängen unter 2 cm zu erzeugen, sind wir daran gegangen, die aus Messungen der Dipolleitfähigkeit bei sehr langen Wellen errechneten Sprungwellenlängen einiger Dipolflüssigkeiten aus ihren eigentlichen Dispersionsgebieten direkt zu bestimmen. So wurde von uns sowohl die Dispersion als auch die Absorption von Wasser, Methyl- und Äthylalkohol im Bereich von $\lambda = 2{,}8$–10 cm gemessen.

Mangels anderer Meßmethoden wurden hierzu die bekannten optischen Methoden benutzt. Die Messung des Durchlässigkeitsvermögens der betreffenden Flüssigkeit bei verschiedenen Schichtdicken lieferte den Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$. Bei den angegebenen Flüssigkeiten trat im untersuchten Bereich so starke Absorption auf, daß die Schwächung der durchgehenden Welle nach dem bekannten Durchlässigkeitsgesetz

$$J = J_0 \cdot e^{-\frac{4\pi n\varkappa}{\lambda_0} \cdot d}$$

für homogene Wellen erfolgte. Aus jeweils zwei verschiedenen Schichtdicken d wurde dann der Absorptionskoeffizient $n\varkappa$ berechnet. Zur Trennung des Ausdruckes $n\varkappa$ wurde das Reflexionsvermögen der Substanz bestimmt und der Brechungsexponent n mit Hilfe der Fresnelschen Gleichung

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2\varkappa^2}{(n+1)^2 + n^2\varkappa^2}$$

berechnet.

Zur Erzeugung der ungedämpften Zentimeterwellen wurden Magnetronröhren benutzt. Die Wellen wurden durch metallische Hohlspiegel gebündelt. Als Empfänger dienten Silizium-Silberdetektoren. Sie erwiesen sich als sehr konstant und ergaben größere Galvanometerausschläge als Bolometer. Die Wellenlänge wurde aus etwa 10 Resonanzstellungen auf einem Lechersystem bestimmt. Die Temperaturmessung wurde vor und nach der Messung vorgenommen. Ein Temperaturgang der Flüssigkeiten von 1–2° war bei der langen Meßdauer nicht zu vermeiden.

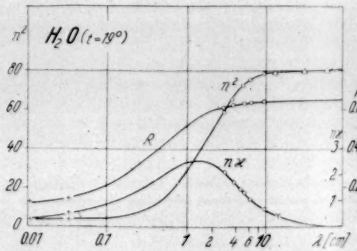


Fig. 1. Die Dispersion und Absorption des Wassers. ○ Bäz, △ v. Ardenne, Groos und Otterbein, ▼ Seeberger, + Rubens.

In Fig. 1 sind die Meßergebnisse an Wasser, das Reflexionsvermögen R, der Absorptionskoeffizient $n\varkappa$ sowie die Dispersion (n^2) in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen. Die Figur enthält zum Vergleich noch die mit etwas längeren ungedämpften Wellen erhaltenen Meßergebnisse von Seeberger[1]) und von Ardenne,

1) Seeberger, Ann. Phys. **16**, 77, 1933.

Groos und Otterbein[1]) sowie diejenigen aus dem Ultrarot von Rubens[2]). Die ausgezogene Kurve ist unter Benutzung der Debyeschen Formeln nach unseren Meßergebnissen berechnet.

Die Sprungwellenlänge λ_s von Wasser ergibt sich aus unseren Messungen für $t = 19°$ zu $\lambda_s = 1{,}85$ cm. Dieser Wert ist unabhängig von der benutzten Meßfrequenz im angegebenen Bereich.

Die Sprungwellenlänge wurde aus dem reellen Teil der Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon' = n^2(1 - \varkappa^2)$) nach der Debyeschen Gleichung

$$\lambda_s = \lambda \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{\varepsilon' - n_0^2}}$$

berechnet, worin λ die Meßwellenlänge, ε_0 die statische Dielektrizitätskonstante, n den optischen Brechungsexponent bedeuten.

Die Bestimmung der Sprungwellenlänge durch Messung der Dipolleitfähigkeit wurde zum ersten Male von Schmelzer[3]) am Wasser durchgeführt. Aus mehr orientierenden Messungen bei $\lambda = 10{,}5$ m erhielt er $\lambda_s = 1{,}2$ bis $1{,}7$ cm. In allerneuester Zeit wurden diese Messungen von Hackel wieder aufgegriffen, wobei sich die Sprungwellenlänge bei $\lambda = 6$ und 10 m für $t = 19°$ zu $\lambda_s = 1{,}80$ cm ergab.

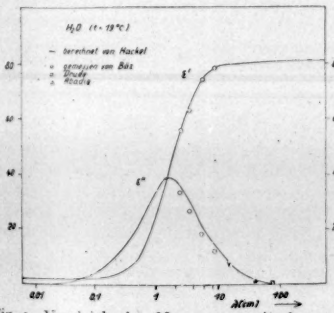


Fig. 2. Vergleich der Messungen mit dem nach Hackel berechneten Frequenzverlauf.

Die gute Übereinstimmung ergibt sich aus Fig. 2. Unsere eingetragenen Meßpunkte decken sich gut mit dem von Hackel aus den oben angegebenen Langwellenmessungen berechneten Kurvenverlauf.

Aus dieser Übereinstimmung folgt, daß bei der bisher erreichten Meßgenauigkeit eine Extrapolation aus Langwellenmessungen bis in das Sprunggebiet als zulässig erscheint.

Für die beiden Alkohole ergab sich der in den Fig. 3 und 4 dargestellte Dispersions- und Absorptionsverlauf mit der Frequenz. Die Figuren enthalten ebenfalls die Meßergebnisse von Seeberger, von Ardenne, Groos und Otterbein sowie von Mizushima[1]).

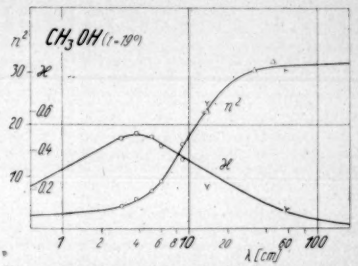


Fig. 3. Dispersion (n^2) und Absorption ($\varkappa$) von Methylalkohol. ○ Bäz, △ v. Ardenne, Groos und Otterbein, Seeberger, ≻ Mizushima.

Die Sprungwellenlänge des Methylalkohols ergab sich aus unseren Messungen zu

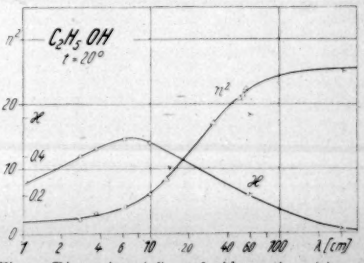


Fig. 4. Dispersion (n^2) und Absorption ($\varkappa$) von Äthylalkohol. ○ Bäz, △ v. Ardenne, Groos und Otterbein, Y Seeberger, ≻ Mizushima.

$\lambda_s = 12{,}8$ cm für $t = 19°$, ein Wert, der mit den Messungen von Schmelzer übereinstimmt.

Für diejenige von Äthylalkohol ergab sich aus unseren Messungen $\lambda_s = 28{,}4$ cm, während Schmelzer $\lambda_s = 27$ cm und Hackel $\lambda_s = 27{,}9$ cm erhielten.

Das Experiment ergibt also auch bei den Alkoholen eine Übereinstimmung der gemessenen Dispersion mit dem aus Langwellenmessungen unter Benutzung der Debyeschen Formeln errechneten Frequenzverlauf.

Über Einzelheiten des Meßverfahrens und der Meßergebnisse wird demnächst in der Dissertation von G. Bäz, berichtet werden.

1) Mizushima, Scientific Papers of Tokyo **9**, 209, 1929.

Jena, Technisch-Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 26. August 1937.)

1) v. Ardenne, Groos und Otterbein, Physik. Zeitschr. **37**, 533, 1936.
2) Rubens, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **17**, 315, 1915.
3) Schmelzer, Ann. Phys. **28**, 35, 1937.

ZUSCHRIFTEN.

Über die geometrische Struktur des CH_3N_3-Moleküls.

Von E. Blum und H. Verleger.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Strukturfrage einiger mehratomiger Moleküle haben wir das Rotationsschwingungsspektrum des Methylazids CH_3N_3 im photographischen zugänglichen Ultrarotgebiet aufgenommen.

Das Methylazid wurde unter Vakuum durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf eine wässrige alkalische Lösung von Stickstoffnatrium hergestellt und zur Reinigung zweimal umdestilliert.

Die Aufnahmen erfolgten in der zweiten Ordnung des Darmstädter 3-m-Gitters. Als Absorptionsröhre diente eine 5,5 m lange Stahlröhre, durch die das Licht einer Wolfram-Punktlampe zweimal hindurchging, so daß der Absorptionsweg 11 m betrug. Der Druck in der Absorptionsröhre war 1 Atm.

Wir fanden eine schwache Absorptionsbande bei 1,0 μ, deren Struktur entsprechend den für eine Parallelbande gültigen Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta K = 0$ einen einfachen, nicht aufgelösten Q-Zweig und einen P- und R-Zweig mit Feinstruktur zeigt. Damit dürfte mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen sein, daß das CH_3N_3-Molekül einen symmetrischen Kreisel darstellt, daß also die vier Atome $C{-}N{=}N{-}N$ auf einer Geraden liegen.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit dem Befund von Brockway und Pauling[1]), die aus Elektronenbeugungsmessungen schließen, daß das Molekül die gewinkelte Form $H_3C{-}N{-}N{-}N$ mit einem Winkel von 135° haben muß.

Nach den Ergebnissen beim N_3H-Molekül[2]) wäre es auch möglich, daß außer dieser gradlinigen $C{-}N{=}N{-}N$-Gruppe eine gewinkelte Form vorhanden sein könnte. Leider ist aber die hier beobachtete Absorption so schwach, daß diese andere Struktur nicht hervortritt. Außerdem ist es möglich, daß auch die gewinkelte Form mit gewisser Näherung einen symmetrischen Kreisel ergibt. Nach Nielsen[3]) ist bei leicht asymmetrischen Kreiseln eine verhältnismäßig einfach aussehende Bande zu erwarten, wobei jede Linie aus vielen Komponenten bestehen würde. Mit plausiblen Annahmen über die Winkel und Abstände erscheint es uns aber nach Überlegungen in der von Nielsen angegebenen Weise unwahrscheinlich, daß eine so einfache Bande, wie die hier beobachtete, entstehen kann. Ein eindeutiger Schluß wäre sofort möglich, wenn außer dieser Parallelbande eine Senkrechtbande aufzufinden gewesen wäre. Aber leider verliefen die Versuche in dieser Richtung ergebnislos. In dem ganzen untersuchten Spektralbereich von 12000–6000 Å konnten wir keine derartige Schwingung beobachten.

Der Agfa danken wir herzlich für die Überlassung ihrer schönen Ultrarotplatten.

1) L. O. Brockway und L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. USA. **19**, 860, 1933.

2) G. Herzberg, F. Patat und H. Verleger, Zeitschr. f. Elektrochem. **41**, 522, 1935.

3) A. H. Nielsen, Phys. Rev. **38**, 1432, 1932.

Darmstadt und Berlin-Charlottenburg, 7. August 1937.

(Eingegangen 7. August 1937.)

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. VIII und 231 S. Mit 60 Abb. im Text. Dresden und Leipzig 1937. Th. Steinkopff. RM 20.—, geb. RM 21.—.

Chemische Reaktionen in festen Stoffen sind erst in neuerer Zeit in erhöhtem Maße genauer untersucht worden. Trotz ihrer außerordentlichen Bedeutung für Wissenschaft und Technik sind sie bei weitem noch nicht so eingehend erforscht wie etwa chemische Reaktionen in der Gasphase.

In dem vorliegenden Buche ist das bis jetzt vorliegende quantitative Beobachtungsmaterial kritisch bearbeitet worden. Die Absicht des Verfassers, dem auf diesem Gebiete Arbeitenden Anregungen zur Durchführung zweckmäßiger, d. h. für die theoretische Erfassung geeigneter Versuche zu geben, ist an vielen Stellen dieses Buches klar zu erkennen. Besonders im ersten Kapitel, welches die Grundgesetze der Diffusion bringt, wird dem Leser immer wieder gezeigt, wie durch zweckmäßige Anstellung der Versuche die theoretische Auswertung erleichtert werden kann. Das zweite Kapitel bringt eine klare Darstellung unserer Kenntnisse über die Fehlordnungserscheinungen in Kristallen, welche für das Reaktionsvermögen in festen Stoffen von so außerordentlicher Bedeutung sind. In den folgenden Abschnitten werden die Elementarvorgänge bei Reaktionen fester Stoffe, die Diffusionsvorgänge und Grenzflächenreaktionen, sowie die Anlaufvorgänge behandelt. Das letzte Kapitel befaßt sich mit den wichtigsten Typen der Reaktionen im festen Zustande.

Das Buch ist klar, anschaulich und sehr übersichtlich geschrieben. Nach Ansicht des Referenten wird es bestimmt dazu beitragen, anregend auf die weiteren Untersuchungen und Forschungen auf dem Gebiete der chemischen Reaktionen in festen Stoffen zu wirken. H. Carlsohn.

Gesuche.

Physiker

Dr. phil., Anfang 30, arisch, ungekündigt, über 3 Jahre selbständige Labortätigkeit, mit guten Allgemeinkenntnissen und Erfahrungen in dielektrischen Fragen und vielseitigen Hochvakuumarbeiten besond. lichtelektrischer Art **sucht** sich in **verantwortliche Stellung** zu verändern. Angebote unter **S. H. 68** an den Verlag erbeten.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330. II. Vj. 1937. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.